P
Sci
S

MEDDELANDEN

FRÅN

K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT

BAND 6

STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WHELDON & WESLEY, LTD
2, 3 & 4 ARTHUR STREET

PARIS
LIBRAIRIE C. KLINCKSIECK
11 RUE DE LILLE

1929

Häfte 1 innehållande n:r 1—12 utkom den 14 november 1925.
» 2 » » 13—16 » » 31 december 1927.

623016
10. 11. 55

SJÄTTE BANDETS INNEHÅLL

		Sid.
1.	CLARKE, BEVERLY L., The viscosity of soap solutions	1— 9
2.	ÅKERLÖF, G., Die Neutralsalzwirkung auf die Umlagerung Acetchloranilid zu p-Chloracetanilid als Funktion der Wasserstoffionen-Aktivität	1—15
3.	KNAFFL-LENZ, E., Über die Kinetik der Esterverseifung durch Leberlipase	1—18
4.	ARRHENIUS, S., Zur Kinetik der Lipasereaktionen	1—33
5.	EGNÉR, H., On the Conductivity of Mixtures of Strong Electrolytes	1— 8
6.	RIESENFELD, E. H., Über Sulfito-Ammino-Kobaltiate	1—21
7.	RIESENFELD, E. H., & BEJA, M., Dampfdruckmessungen an reinem Ozon	1—27
8.	— — —, — — —, Über die thermische Bildung von Ozon . . .	1—20
9.	RIESENFELD, E. H., & GRÜNTHAL, E., Untersuchungen über die Beständigkeit und Zersetzungsprodukte der Thioschwefelsäure . .	1—36
10.	ARRHENIUS, S., Die physikalische Chemie der Holzzellulose-Darstellung	1— 7
11.	LEPESCHKIN, W. W., Über die Ursachen der Hämolyse	1—26
12.	RUDBERG, E., Über einen eigenartigen Effekt beim Bombardieren von Platin mit langsamen Elektronen	1— 9
13.	AURÉN, T. E., Measurements of the absolute intensity of X-rays .	1—24
14.	ARRHENIUS, O., & RIEHM, H., Sedimetrische Analysenmethode. Mit 5 Tafeln	1—69
15.	BÄCKSTRÖM, HANS L. J., The chain reaction theory of negative catalysis. II. The two stages in auto-oxidation reactions	1—34
16.	— — —, The chain reaction theory of negative catalysis. III. General characteristics of auto-oxidation reactions	1—57

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 1.

The viscosity of soap solutions.

By

BEVERLY L. CLARKE.

Communicated June 7th by S. ARRHENIUS and A. G. EKSTRAND.

The object of this investigation was two-fold:

1st. To study the variation of the viscosity of aqueous solutions of certain soaps with concentration, and to discover how closely the viscosity of these solutions follows the exponential viscosity formula of ARRHENIUS[1], $\log \frac{\eta}{\eta_0} = \theta c$.

2nd. To discover to what extent and between what limits of concentration soap solutions exhibit the abnormality, recognized as peculiar to colloidal solutions, of change of viscosity with age.

The exponential formula above given, which is supposed to represent the relation of viscosity to concentration under normal conditions, *i. e.*, when no association of either solute or solvent and no chemical action between them takes place, has been thoroughly tested by KENDALL[2], ARRHENIUS[1], EGNÉR[3], and others, and has been found to truly represent the facts in the cases where it may be properly applied.

After an exhaustive study of the subject, MCBAIN & SALMON[4] have found soap solutions to partake of the nature both of colloidal substances and of electrolytes, and have characterized them as »colloidal electrolytes».

In the first experiments it was found that soap solutions, especially in low concentrations, undergo a change in viscosity with age, the change proceeding faster the lower the temperature and the lower the concentration.

It was also found that the solutions could be brought to a reproducible viscosity value by merely boiling them for a short time. Measured from the time of cessation of boiling, the viscosity-age curve showed for different soaps and for different concentrations of the same soap, a fairly constant shape.

Two of the several determinations at 20° C. are represented by the following figures. The other solutions examined behaved approximately in the same manner.

1/200 n Na-stearate		1/400 n Na-stearate	
age	time of flow.	age	time of flow.
0.6 hours	63 sec.	0.25 hours	60.1 sec.
1 »	64.6 »	0.9 »	60.2 »
1.5 »	71.6 »	1 3 »	60.6 »
1.75 »	73 »	4 days	60.6 »
2 »	72.6 »	5 »	60.1 »
2.25 »	71.6 »	6 »	59.5 »
4 »	71.6 »		
4 days	71.6 »		
4.5 »	63.6 »		
6 »	62.7 »		

According to DUNSTAN and THOLE[5], the phenomenon of change of viscosity with age is characteristic of colloidal substances, and the viscosity-age curve of such solutions has an »S»-shape. This seems not to be the case for soap solutions.

It was suggested that this change of viscosity with age might be accounted for by assuming absorption of carbon dioxide from the air. It is generally considered that the sodium soaps are rather highly hydrolyzed in dilute solutions. The free sodium hydroxide from this hydrolysis would certainly react with the carbon dioxide in the surrounding air with the production of sodium carbonate until an equilibrium point is reached. The effect of this action would be an increase of the viscosity until a maximum.

The viscosity-age curves, however, show an increase to a maximum, but then a decrease, very much more gradual, to a

point which, in the limit, appears to be the same as would be obtained if the solution could be cooled instantaneously from the boiling-point to the temperature of experiment and a reading taken.

The temperature of experiment was gradually raised, determination of the age-viscosity change being made at several temperatures between 20° and 100°. The result of this was that the curve gradually flattened out, until at 100° no change of viscosity with age could be detected.

Experiments were made, therefore, at 70°, taking special precautions for the exclusion of carbon dioxide. These resulted in a distinct diminution of the change with age, but not a complete elimination of it.

The conclusion from these preliminary experiments was that measurements should be made at temperatures near the boiling-point and that care should be taken to prevent the absorption of carbon dioxide.

Determinations of the viscosity were made for Sodium stearate and for Sodium oleate over a fairly wide range of concentration under the experimental conditions stated above.

The stearic and oleïc acids used in these experiments were KAHLBAUM's best products. The stearic acid melted within two tenths of a degree below the value given by DE VISSER (39°.32 C.), and the oleïc within three tenths of a degree below the value given by GOTTLIEB (14° C.).

The sodium hydroxide solutions were prepared first in a concentrated form by the method of CORNOG[6], in order to remove the carbonate, and then diluted to approximately normal strength, after which they were accurately standardized by titration with normal succinic acid solution. The stock solution was kept in tightly stoppered bottles, and its strength checked from time to time against the succinic acid to detect changes in concentration.

The soap solutions were prepared by the method suggested by FISCHER[7]: heating the acid and alkali separately to the temperature of the boiling water-bath, and mixing them at the same temperature, after which the solutions were diluted to the required strength with distilled water, the stearate at the temperature of the boiling water-bath, the oleate at ordinary room temperature.

The OSTWALD capillary viscometer was used, and an instru-

ment chosen for each solution and each temperature which would give a reading for water of not less than one and one-half minutes and not more than three minutes. The viscometers were cleaned after each series of readings by forcing hot water through them several times and then drying by aspirating a current of air through the instruments.

It should be mentioned that one of the chief experimental difficulties encountered was the tendency of these soap solutions to form bubbles and thereby render the viscosity readings unreliable. Great care and practice in manipulation was necessary before this difficulty could be surmounted. Each reading given in the tables is the average of a considerable number taken, which did not vary from one another by more than two or three tenths of a second.

Pure air was aspirated through the distilled water from the exterior for six hours. In this way water was obtained which was saturated with air containing a very small amount of carbon dioxide. During the process of making up the solution and in diluting it afterwards with this water, the containing vessels were kept tightly stoppered when possible, and closed by a cork bearing a soda-lime tube when it was necessary to heat them.

To protect the solutions while in the viscometer it was simply necessary to attach soda-lime tubes to the two openings of the instrument. During these determinations the air in the laboratory was kept as pure as possible by opening the windows and working with a minimum of Bunsen burners.

Discussion.

Attention is directed to Table I, containing the results of the experiments of FARROW[8] on the viscosity of pure sodium palmitate at 70° (p. 5).

The agreement between observed and calculated viscosity values in the following table may be regarded as satisfactory, since the experimental error when working with soap solutions is large.

FARROW also states in his paper that he encountered in his work no instance of the variation of the viscosity of soap solutions with age. This fact is fully reconcilable with the

Table I.[1] Viscosity of Sodium Palmitate at 70°.00.

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.499	1800	1.29	1543
0.451	1363	1.16	1363
0.380	1113	1.15	1123
0.329	949	1.12	980
0.302	886	1.12	911
0.293	877[2]	1.14	890
0.287	866	1.14	876
0.283	793	1.02	867
0.232	743	1.13	756
0.187	665	1.14	675
0.175	647	1.15	649
0.141	592	1.15	593
0.105	530	1.09	539
0.064	485	1.19	483
0.026	438	1.23	436
H_2O (control)	407	—	—

results set forth in the present paper. It will be noticed that FARROW worked with no concentration lower than about 0.03 normal. I found that a little above this concentration repre-

[1] In this and the following tables »θ» represents the constant in the exponential viscosity formula $\log \frac{\eta_1}{\eta_0} = \theta c$, and the viscosity, calculated from the usual formula $\eta_1 = \frac{st}{s_0 t_0} \cdot \eta_0$, is expressed in absolute units, multiplied in each case by 10^5. θ for water is taken, with interpolation when necessary, from tables given in »The Viscosity of Liquids», by DUNSTAN & THOLE. Index 0 indicates water, s is the specific weight and t the time of flow.

The values for θ given in column 3 were calculated to a weighted average in each table, the weights used being proportional to the corresponding viscosity values. From this weighted average, the figures in column 4, »Calculated Viscosity», were obtained.

[2] FARROW's original paper gives at this point the value 847 as the viscosity. This is probably a typographical error for 877, which has been used above, since FARROW makes no mention of the irregularity that would be caused if the value 847 were used.

sents a transition point in the case at least of the soaps studied. With higher concentrations no change of viscosity with age was found; but with lower concentrations the change exists to a measurable extent. It would seem that sodium palmitate, with which FARROW worked, behaves in this respect also like sodium stearate and sodium oleate.

Table II shows the results of a few measurements on sodium stearate at 70°. Below the concentration 0.0484, since no precautions were taken to exclude carbon dioxide, the viscosity varied with age. The results shown, however, seem to follow the exponential formula within the limits of experimental error.

Table II. Viscosity of Sodium Stearate at $70° \pm 0°.2$.

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.0969	522	0.90	496
0.0726	474	1.10	480
0.0484	453	0.96	454
H_2O (control)	407	—	—

Table III presents the viscosity of sodium stearate at $98°.4$, with no precautions taken to exclude CO_2. The agreement between observed and calculated values seems here, also, to be satisfactory.

Table IV, the viscosity of sodium stearate at $98°.3$, excluding carbonic acid, gives a good agreement. The results indicate that while sodium stearate solutions exhibit distinct abnormalities in the case of other physical properties, they behave normally with respect to viscosity.

Tables V and VI, showing the viscosity of sodium oleate at 18° and $98°.5$, respectively, do not present the same regularity.

It will be observed that the calculated viscosities differ from the observed ones for sodium oleate in the opposite direction for the values at 18° from that found at $98°.5$ C.

This suggests that if the viscosity of sodium oleate were measured at some temperature intermediate between 18° and

Table III. Viscosity of Sodium Stearate at $98°.4 \pm 0°.1$.

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.0969	358	0.98	358
0.0726	339	0 99	338
0.0484	323	1.05	320
0.0363	310	0.93	312
0.0242	303	0.96	303
H_2O (control)	287	—	—

Table IV. Viscosity of Sodium Stearate at $98°.3 \pm 0°.1$.
(Carbon Dioxide Excluded.)

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.1225	399	1.18	388
0.0924	361	1.09	360
0.0612	334	1 09	333
0.0459	319	1.02	321
0.0306	307	1.02	309
0.0153	297	1.09	297
H_2O (control)	286	—	—

Table V. Viscosity of Sodium Oleate at $18°.0 \pm 0°.1$.
(Carbon Dioxide Excluded.)

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.101	1450	1.30	1471
0.088	1391	1.28	1412
0.076	1371	1.40	1361
0 063	1313	1.39	1305
0.050	1259	1.39	1254
0.038	1220	1.47	1207
H_2O (control)	1072	—	—

Table VI. Viscosity of Sodium Oleate at $98°.5 \pm 0°.1$. (Carbon Dioxide Excluded.)

Concentration moles per liter	Viscosity observed	θ	Viscosity calculated
0.101	362	1.00	349
0.076	335	0.88	332
0.050	314	0.78	316
0.025	299	0.71	301
H_2O (control)	287	—	—

98°, good agreement with the exponential formula would be found. Probably the differences are therefore due to errors of observation.

BANCROFT[9] has stated that »sodium oleate may be completely hydrolyzed in dilute solutions, and the surface tension measured is that of a solution of caustic soda».

Summary.

Experiments were made with a view to devising a method whereby the change of viscosity of soaps in low concentrations could be eliminated and a representative value for the viscosity easily obtained. This resulted in the discovery that if the temperature was near the boiling point and precautions taken to prevent the absorption of carbon dioxide by the solutions, the viscosity was constant with time.

The viscosity of aqueous solutions of sodium stearate and sodium oleate were measured at several temperatures over wide ranges of concentration, and a table showing the results of another investigator on sodium palmitate, is given. The palmitate and stearate are shown to follow the exponential formula. Sodium oleate is found to give more irregular viscosity values but probably the solutions of this salt also follow the same law.

The above investigation was carried out at the Nobel Institute for Physical Chemistry, Stockholm, Sweden, under the direc-

tion of Professor SVANTE ARRHENIUS. I have, therefore, great pleasure in expressing my thanks to Professor ARRHENIUS for his kindly interest and guidance, and to the American Scandinavian Foundation of New York, and Sverige-Amerika Stiftelsen, of Stockholm, for the fellowship by which this work was made possible.

I wish also to express my gratitude to Fil. Kand. HANS EGNÉR, assistant to Professor ARRHENIUS; and to Professor KNAFFL-LENZ, of the University of Vienna, for many valuable suggestions.

Stockholm, April, 1922.

References.

1. ARRHENIUS, Zeitschr. für physik. Chem., I, 285 (1887).
   Biochem. Journ. XI; 2 (Aug. 1917).
   Medd. fr. K. Vet.-Akad:s Nobelinstitut, 3, No. 13.
2. KENDALL, Medd. fr. K. Vet.-Akad:s Nobelinstitut, 3, No. 25.
3. EGNÉR, Medd. fr. K. Vet.-Akad:s Nobelinstitut, 3, No. 22.
4. MCBAIN & SALMON, J. A. C. S., 42, 3 (1920).
5. DUNSTAN & THOLE, »The Viscosity of Liquids», 1914.
6. CORNOG, J. A. C. S., 43, 12 (1920).
7. FISCHER, »Soaps and Proteins», John Wiley & Sons, 1921.
8. FARROW, J. C. S., 101, 347 (1912).
9. BANCROFT, »Applied Colloid Chemistry», 1921.

Tryckt den 16 september 1922.

Uppsala 1922. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 2.

Die Neutralsalzwirkung auf die Umlagerung Acetchloranilid zu p-Chloracetanilid als Funktion der Wasserstoffionen-Aktivität.

Von

GÖSTA ÅKERLÖF.

Mit 3 Figuren im Text.

Mitgeteilt am 11. Oktober 1922 durch S. ARRHENIUS und A. G. EKSTRAND.

1. Einleitung.

In einer vorhergehenden Abhandlung[1] über die Einwirkung der Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung habe ich gezeigt, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Salzzusatz auf eine gleichzeitige Zunahme der Aktivität der Wasserstoffionen zurückgeführt werden kann. Dies steht in gewisser Übereinstimmung mit der von ARRHENIUS[2] gegebenen theoretischen Erklärung der Salzwirkung, nach welcher der osmotische Druck nicht nur der Wasserstoffionen, sondern auch des Substrats durch die Anwesenheit anderer Körper, speziell Neutralsalze, beeinflusst wird. Durch die Zunahme des osmotischen Druckes von Substrat und Katalysator folgt eine dem Produkt dieser Zahlen proportionale Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Die von vielen anderen gegebene Erklärung, wonach die Salzwirkung von einer besonderen katalytischen Aktivität der undissoziierten Moleküle der Neutralsalze herrührt, ist als unwahrscheinlich erwiesen. Betreffs der Theorie der Neutralsalzwirkung vergleiche man auch die Abhandlungen von FAJANS[3] und FRICKE.[4]

Es schien mir von Interesse zu sein die in meiner früheren Abhandlung gewonnenen Gesichtspunkte auch für eine andere monomolekuläre Reaktion zu verwenden. Ich wählte dazu die Chloracetanilidumlagerung, für welche Daten von RIVETT[5] vorliegen.

Die Esterverseifung und die Chloracetanilidumlagerung sind freilich beide monomolekulare Reaktionen, aber während für die erste die Geschwindigkeit sich direkt proportional der Totalkonzentration der Säure ändert, wie vorher annähernd erwiesen ist, verhalten sich die Änderungen für die zweite ungefär wie die Quadrate dieser Konzentrationen. Auf Grund dieser Verschiedenheit ist es ja möglich, dass die von mir für die Esterverseifung gefundene Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität, für die Anilidumlagerung nicht gilt. Ich habe die Messungen von RIVETT mit solchen betreffs Aluminiumchlorid komplettiert und die nötigen Aktivitätsmessungen ausgeführt.

2. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Anilidumlagerung in sauren Aluminiumchloridlösungen.

Um die Geschwindigkeitsmessungen für die Aluminiumchloridlösungen mit denen von RIVETT für Lösungen anderer Salze vergleichbar zu bekommen, wurde dieselbe Säurekonzentration, die er hatte, $0{,}_{2485}$ n HCl, verwendet. Die bestimmten Mengen Säure, Aluminiumchloridlösung und gesättigte Acetchloranilidlösung wurden auf ein gewisses Volumen verdünnt, in einem Erlenmeyerkolben übergeführt und in einem Wasserthermostat, dessen Temperatur bei $+ 25°{,}_{00} \pm 0°{,}_{01}$ gehalten wurde, eingetaucht. Nach jeder fünften oder zehnten Minute wurde eine Probe von 20 ccm. genommen, die, mit Jodkaliumlösung vermischt, mit $0{,}_{02}$ n Thiosulfatlösung und ein paar Tropfen Stärkelösung als Indikator sofort titriert wurde. Da der Platz des Thermostates ziemlich dunkel war, wurde auf besondere Einrichtungen zum Ausschalten der Einfluss des Lichtes auf die Reaktion verzichtet. Das Aluminiumchlorid war die reinste erhältliche Handelsware und die Lösung war nur sehr schwach gelb und ein wenig getrübt von kolloidalem Aluminiumhydroxid.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen von RIVETT zu untersuchen und eine gewisse Übung zu erhalten, wurden vor den Messreihen mit Aluminiumchlorid einige Versuche mit NaCl- und $CaCl_2$-Lösungen ausgeführt. Die Werte, die erhalten wurden, waren innerhalb 2—3 % mit denen von RIVETT übereinstimmend. Die Messresultate mit Aluminiumchloridlösungen sind in Tabelle I. zusammengefasst. In der Tabelle bezeichnet C die Salzkonzentration in Normalität, K die Reaktionsgeschwindigkeit, K_0 die Geschwindigkeit in neutralsalzfreier Lösung. Die Berechnung der Salzwirkung wurde mit dem Wert für K_0 von RIVETT ausgeführt. Eine eingehende Besprechung der Messungen erfolgt weiter unten.

Tabelle I. Geschwindigkeitsmessungen mit Aluminiumchloridlösungen.

C	K	$\frac{K - K_0}{C} \cdot 10^2$
0	0,00260	
0,293	0,00489	0,781
0,585	0,00728	0,800
0,878	0,0101	0,854
1,17	0,0128	0,872
1,75	0,0186	0,914
2,34	0,0247	0,944

3. Messungen der Wasserstoffionenaktivität in 0,2485 n HCl-sauren Salzlösungen.

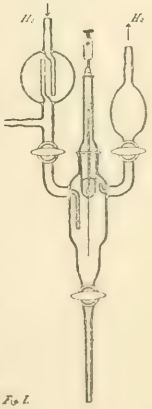


Fig. 1.

Die Salze, die verwendet wurden, waren dieselben deren Wirkung auf die Anilidumlagerung RIVETT untersucht hat ausgenommen $SrCl_2$, RbCl und CsCl, deren Lösungen nicht gemessen wurden, aber dagegen ist $AlCl_3$ neu hinzugekommen. Die Säurekonzentration war dieselbe die RIVETT bei seinen Messungen gebrauchte. Für die Messungen wurden Wasserstoffelektroden, die einer Modifikation der Type von PAULI[6] gemäss Figur I. waren, verwendet mit gesättigten Kalomelelektroden als Ableitungselektroden.[7] Bei der Ausführung der Messungen wurde die Wasserstoff-

elektrode erst gut mit der zu messenden Lösung ausgespült, danach vollständig gefüllt, Wasserstoff während 5—10 Minuten eingeleitet und nach dem Ablassen einer genügenden Flüssigkeitsmenge und einer Wartezeit von etwa 10 Minuten gemessen. Die Messung erfolgte mit einem Kompensationsapparat nach Raps und einen Thomsongalvanometer als Nullinstrument. Jede Messung wurde mit zwei verschiedenen Elektroden ausgeführt und der Mittelwert genommen. Die Differenzen erreichten selten einen höheren Betrag als 0,3 Millivolt. Die Bedeutung des Difffusionspotentials der Lösungen gegen die gesättigte Kaliumchloridlösung wird später behandelt. Korrektionen für den Luftdruck und Partialdruck des Wasserstoffs sind nicht berücksichtigt worden. Die Messtemperatur war bei allen Versuchen 20°,0. Die Besprechung folgt weiter unten.

Tabelle II. Wasserstoffionenaktivitätsmessungen.

Salz	Salzkonz. in Normalität	E. K. der Wasserstoffkette	Wasserstoffionenaktivität	Salz	Salzkonz. in Normalität	E. K. der Wasserstoffkette	Wasserstoffionenaktivität
KCl	0,183	0,2878	0,213	NaCl	0,267	0,2863	0,227
	0,366	0,2865	0,225		0,535	0,2830	0,258
	0,732	0,2849	0,239		0,803	0,2801	0,289
	1,10	0,2823	0,265		1,07	0,2775	0,321
	1,47	0,2800	0,290		1,60	0,2720	0,399
	1,83	0,2771	0,326		2,14	0,2654	0,518
	2,75	0,2692	0,446		2,67	0,2589	0,670
LiCl	0,234	0,2865	0,228	$BaCl_2$	0,163	0,2871	0,219
	0,468	0,2831	0,257		0,326	0,2855	0,233
	0,936	0,2772	0,325		0,652	0,2823	0,265
	1,40	0,2706	0,422		0,978	0,2785	0,308
	1,87	0,2642	0,544		1,31	0,2746	0,360
	2,34	0,2564	0,740		1,63	0,2708	0,418
	2,81	0,2493	0,981		2,44	0,2617	0,600
$CaCl_2$	0,338	0,2848	0,240	$MgCl_2$	0,396	0,3837	0,251
	0,676	0,2809	0,280		0,792	0,2787	0,306
	1,01	0,2763	0,337		1,19	0,2730	0,383
	1,35	0,2719	0,400		1,58	0,2675	0,477
	2,03	0,2629	0,572		1,98	0,2614	0,607
	2,70	0,2534	0,838		2,38	0,2563	0,743
	3,38	0,2460	1,12		3,17	0,2431	1,25

Salz	Salzkonz. in Normalität	E. K. der Wasserstoffkette	Wasserstoffionenaktivität	Salz	Salzkonz. in Normalität	E. K. der Wasserstoffkette	Wasserstoffionenaktivität
$AlCl_3$	0,293	0,2861	0,226	$ZnCl_2$	0,64	0,2823	0,265
	0,585	0,2836	0,252		1,28	0,2779	0,316
	1,17	0,2771	0,326		1,92	0,2740	0,368
	1,75	0,2713	0,410		2,56	0,2699	0,434
	2,34	0,2646	0,535		3,20	0,2667	0,492
	2,92	0,2585	0,681		3,84	0,2648	0,530
	3,51	0,2531	0,844				

Die Wasserstoffionenaktivität der neutralsalzfreien Säurelösung war 0,208. Die Messungen sind in Figur II graphisch dargestellt.

4. Die Neutralsalzwirkung als Funktion der Valenzzahl der Neutralsalzionen.

Die von RIVETT ausgeführten Messungen wurden von ihm für gewisse Berechnungen verwendet, deren Theorie in der alten, klassischen Dissoziationstheorie begründet war, aber es wurde keine direkte Berechnung der Salzwirkung für ein Grammequivalent Salz gemacht und ich habe es darum durchgeführt und die Resultate in Tabelle III. zusammengefasst. In der Tabelle bezeichnet C die Salzkonzentration in Normalität und K die Reaktionsgeschwindigkeit. Für K_0 wurde der Mittelwert RIVETT's $K_0 = 0{,}00260$ angenommen.

Tabelle III. Die Neutralsalzwirkung auf die Anilidumlagerung nach Messungen von RIVETT.

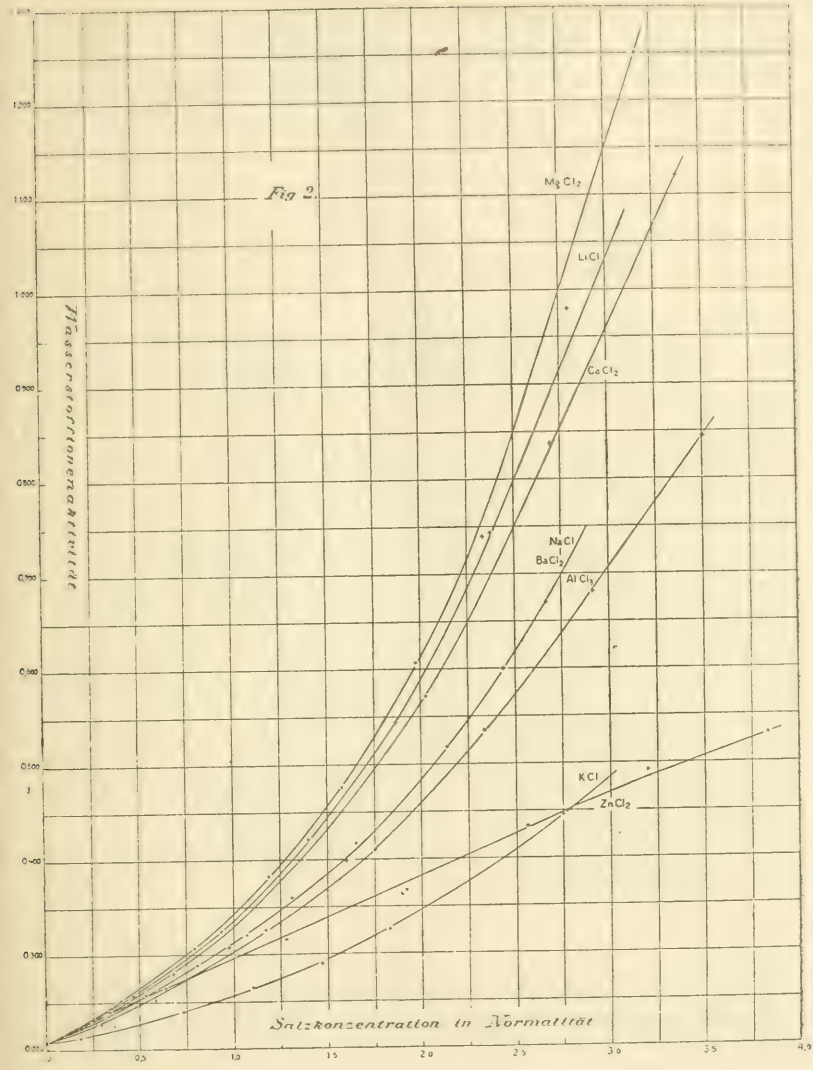
Salz	C	$K \cdot 10^2$	$\frac{K - K_0}{C} \cdot 10^2$	Salz	C	$K \cdot 10^2$	$\frac{K - K_0}{C} \cdot 10^2$
CsCl	0,2805	0,502	0,863	RbCl	0,2677	0,487	0,848
	0,5610	0,735	0,847		0,5354	0,707	0,835
	0,8415	1,003	0,883		0,8031	0,929	0,833
	1,1220	1,277	0,886		1,0708	1,183	0,861
KCl	0,1456	0,378	0,810	NaCl	0,1546	0,394	0,866
	0,3639	0,565	0,838		0,3864	0,588	0,849
	0,5823	0,736	0,817		0,6182	0,793	0,863
	0,8006	0,927	0,833		0,8501	1,011	0,883
	1,019	1,124	0,848		1,082	1,237	0,903
	1,237	1,304	0,844		1,314	1,482	0,930
	1,456	1,523	0,867		1,546	1,731	0,951

Salz	C	$K \cdot 10^3$	$\frac{K - K_0}{C} \cdot 10^2$	Salz	C	$K \cdot 10^2$	$\frac{K - K_0}{C} \cdot 10^3$
LiCl	0,1075	0,358	0,912	$MgCl_2$	0,2082	0,436	0,845
	0,2688	0,508	0,923		0,5204	0,713	0,871
	0,4301	0,660	0,930		0,8328	1,015	0,908
	0,5914	0,825	0,955		1,1452	1,362	0,963
	0,7527	0,998	0,981		1,4574	1,777	1,041
	0,9140	1,185	1,012		1,7696	2,255	1,127
	1,0752	1,395	1,056		2,082	2,892	1,264
$CaCl_2$	0,2264	0,444	0,813	$BaCl_2$	0,1157	0,354	0,813
	0,5674	0,731	0,830		0,2894	0,480	0,760
	1,0206	1,167	0,889		0,4630	0,624	0,786
	1,474	1,667	0,955		0,6366	0,753	0,775
	1,928	2,283	1,049		0,9260	0,997	0,796
	2,268	2,857	1,145		1,157	1,188	0,802
$SrCl_2$	0,1799	0,406	0,812	$ZnCl_2$	0,1635	0,393	0,814
	0,4498	0,616	0,791		0,4088	0,567	0,751
	0,7196	0,844	0,812		0,6542	0,706	0,682
	0,9896	1,087	0,836		0,8994	0,882	0,625
	1,2596	1,377	0,907		1,145	0,921	0,577
	1,529	1,648	0,908		1,390	0,998	0,531
	1,799	1,994	0,964		1,636	1,060	0,489

Ich habe unten die Werte von $(K - K_0)C$ für halbnormale und normale Salzlösungen durch graphische Interpolation bestimmt (Tab. IV).

Tabelle IV. Die Neutralsalzwirkung in 0,5 und 1 normalen Salzlösungen.

Salz	0,50 n.	1,00 n.
LiCl	$0{,}943 \cdot 10^{-2}$	$1{,}031 \cdot 10^{-2}$
NaCl	0,861	0,894
KCl	0,824	0,844
RbCl	0,844	0,844
CsCl	0,870	0,870
$MgCl_2$	0,869	0,934
$CaCl_2$	0,831	0,887
$SrCl_2$	0,812	0,839
$BaCl_2$	0,789	0,789
$ZnCl_2$	0,729	0,611
$AlCl_3$	0,790	0,868



Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die Salzwirkung für alle Salze von derselben Grössenordnung. Wird die Salzkonzentration in Molarität gerechnet, ist also die Wirkung der Valenzzahl der Ionen direkt proportional. Mit sinkendem Atomgewicht wird die Salzwirkung im allgemeinen grösser. Unter den einwertigen Salzen ist sie für LiCl und unter den zwei-

wertigen für $MgCl_2$ am grössten. Demnach ist es wahrscheinlich, dass $AlCl_3$ die grösste Salzwirkung unter den dreibasischen Metallchloriden hat. Wenn die Wirkung von NaCl in 0,50 n Lösung als Einheit genommen wird, erhalten wir folgende Relativ-Werte.

Salzkonz.	NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
0,50 n	1,00	1,01	0,92
1,00 n	1,04	1,09	1,01

Die mit steigender Konzentration stark abnehmende Wirkung von $ZnCl_2$ beruht vielleicht auf eine Bildung von Zinkchlorwasserstoffsäure, die ENGEL[8] in kristallisierter Form erhalten hat.

Über die Ursache der verschiedenen Wirkung gleichwertiger Salze lässt sich zurzeit sehr wenig sagen. Einerseits sind die Differenzen bei den Chloriden ziemlich ausgeprägt, andererseits sind bei den Nitraten, wie ich bei der schon zitierten Untersuchung gefunden habe, Differenzen nicht bemerkbar. MAC INNES[9] hat die Aktivität der Chlorionen für einige HCl- und KCl-Lösungen gemessen und gefunden dass sie unabhängig von der Natur der Kationen war. HARNED[10] hat dies verallgemeinert und postuliert, dass die Aktivität eines Ions bei gleicher Konzentration und Temperatur, unabhängig von dem assoziierten Ion, immer die gleiche ist. Es wäre aber nach dem Vorhergehenden sicher richtiger zu sagen, dass die Ionen an sich eine bestimmte Aktivität haben, die aber von der Gegenwart anderer Ionen beeinflusst wird.

5. Die Beziehung zwischen Wasserstoffionenaktivität und Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anilidumlagerung.

Um die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Anilidumlagerung und der Wasserstoffionenaktivität zu untersuchen sind mit Anwendung graphischer Interpolation die Aktivitäten bei den für die ersteren Messungen verwendeten Salzkonzentrationen bestimmt und danach das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit und Aktivität graphisch und rechnerisch ermittelt. Die Zusammenfassung ist in Tabelle V. zu finden. In der Tabelle bezeichnet K die Reaktionsgeschwindigkeit, α die für das Dif-

fusionspotential korrigierte Wasserstoffionenaktivität, C die Salzkonzentration in Normalität und $D = n \sqrt[n]{C^2 \cdot 10^{-1}}$, wo n der Exponent in einer Reaktionsformel:

$$\frac{K}{K_o} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_o}\right)^n$$

ist. Es erweist sich dass D einigermassen konstant ist, wenn man von den niedrigsten Konzentrationen absieht.

Tabelle V. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität.

Salz	C	K . 10^2	α	D	Salz	C	K . 10^2	α	D
KCl	0,1456	0,378	0,211	0,726	NaCl	0,1546	0,394	0,211	0,844
	0,3639	0,565	0,220	0,707		0,3864	0,588	0,221	0,712
	0,5823	0,736	0,231	0,693		0,6182	0,793	0,235	0,662
	0,8006	0,927	0,243	0,705		0,8501	1,011	0,251	0,626
	1,019	1,124	0,258	0,689		1,082	1,237	0,268	0,649
	1,237	1,304	0,274	0,675		1,314	1,482	0,287	0,648
	1,456	1,523	0,290	0,699		1,546	1,731	0,306	0,657
LiCl	0,1075	0,358	0,210	0,766	$MgCl_2$	0,2082	0,436	0,213	0,758
	0,2688	0,508	0,219	0,544		0,5204	0,713	0,230	0,649
	0,4301	0,660	0,231	0,507		0,8328	1,015	0,251	0,641
	0,5914	0,825	0,244	0,510		1,1452	1,362	0,277	0,632
	0,7527	0,998	0,289	0,508		1,4574	1,777	0,300	0,675
	0,9140	1,185	0,276	0,505		1,7696	2,255	0,339	0,645
	1,0752	1,395	0,293	0,515		2,082	2,892	0,377	0,661
$CaCl_2$	0,2274	0,444	0,214	0,696	$BaCl_2$	0,1157	0,354	0,210	0,758
	0,5674	0,731	0,230	0,704		0,2894	0,480	0,216	0,707
	1,0206	1,167	0,261	0,670		0,4630	0,624	0,233	0,751
	1,474	1,667	0,296	0,682		0,6366	0,753	0,232	0,719
	1,928	2,283	0,334	0,710		0,9260	0,997	0,249	0,709
	2,268	2,857	0,376	0,698		1,157	1,188	0,264	0,702
$ZnCl_2$	0,1635	0,393	0,213	0,516	$AlCl_3$	0,293	0,489	0,216	0,733
	0,4088	0,567	0,225	0,546		0,585	0,728	0,231	0,686
	0,6542	0,706	0,234	0,610		0,878	1,01	0,252	0,648
	0,8994	0,882	0,246	0,639		1,17	1,28	0,272	0,659
	1,145	0,921	0,261	0,611		1,75	1,86	0,318	0,673
	1,390	0,998	0,277	0,585		2,34	2,47	0,361	0,720
	1,636	1,060	0,296	0,553					

Die Änderung der Geschwindigkeit der Anilidumlagerung als Funktion der Änderungen der Wasserstoffionenaktivität sind gemäss Figur III dieser nahezu direkt proportional. Eine Ursache dass die Linien nicht zusammenfallen liegt in der Nichtberücksichtigung des Diffusionspotentials. Schon ein Diffusionspotential von 4 Millivolt für 1-normale NaCl-, LiCl- und $AlCl_3$-Lösungen und etwa 6 Millivolt für Lösungen der anderen Salze derselben Konzentration, wäre ausreichend um die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen genannten Salzen durch dieselbe Funktion von dem Aktivitätskoeffizienten wie bei KCl auszudrücken. Einige Bestimmungen nach der Methode von Bjerrum haben dies auch völlig bestätigt nach Tabelle VI. Die Messungen waren ziemlich schwierig auszuführen und daher die möglichen Versuchsfehler nicht unbedeutend.

Tabelle VI. Messungen einiger Diffusionspotentiale.

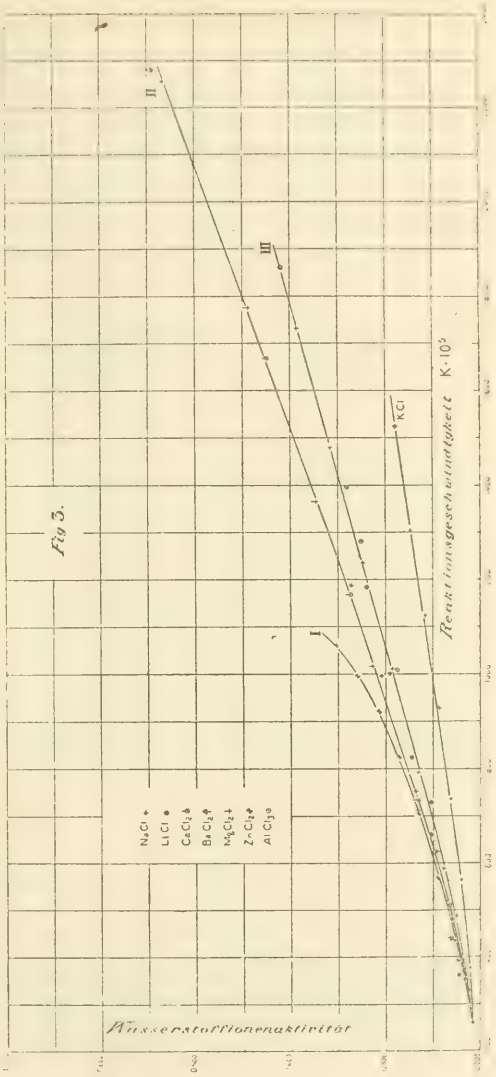
Salz	Salzkonz. Normalität	Diffusionspotential gemessen	berechnet	Salz	Salzkonz. Normalität	Diffusionspotential gemessen	berechnet
NaCl	0,535	0,0024	0,0024	LiCl	0,234	0,0008	0,0010
	1,07	0,0042	0,0045		0,468	0,0026	0,0038
	1,60	0,0064	0,0067		0,936	0,0034	0,0049
$MgCl_2$	0,792	0,0054	0,0057	$CaCl_2$	0,676	0,0046	0,0044
	1,19	0,0068	0,0074		1,01	0,0070	0,0064
	1,98	0,0136	—		2,03	0,0122	—
$BaCl_2$	0,326	0,0012	0,0018	$ZnCl_2$	0,64	0,0033	0,0038
	0,652	0,0040	0,0037		1,28	0,0042	0,0063
	0,978	0,0058	0,0053		1,92	n. messb.	—
$AlCl_3$	0,585	0,0024	0,0022				
	1,17	0,0040	0,0046				
	2,34	0,0100	—				

Die Diffusionspotentiale sind so berechnet, dass dieselbe Funktion für die Relation von K zu α für alle Salze als gültig angenommen wurde, oder mit anderen Worten so, dass die Linien I, II und III in der Figur III nach der Korrektion mit der KCl-Linie zusammenfallen. Die Diffusionspotentiale der KCl-Lösungen sind nicht berücksichtigt worden, weil sie so klein waren, dass sie kein Einfluss auf die Berechnungen haben. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist, in Betracht der grossen möglichen Versuchsfehler, sehr gut. Die Werte der

Wasserstoffionenaktivität in Tabelle V. sind nach den gemessenen Diffusionspotentialen durch Interpolation korrigiert.

Die bei meiner Untersuchung der Esterverseifung gefundenen Variationen der Konstante für die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität gehen in derselben Richtung wie die bei der Anilidumlagerung gefundenen aber die Geschwindigkeiten sind da verhältnismässig viel kleiner und ändern sich im Vergleich mit denen der Anilidumlagerung nur langsam.

In der letzten Spalte der Tabelle V. ist ein Versuch gemacht worden den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Wasserstoffionenaktivität und Salzkonzentration zu untersuchen. Die Konstante D in der Formel:



$$\frac{K}{K_0} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)^{\sqrt[3]{C^2}}$$

ist von derselben Grössenordnung für die verschiedenen Salze, im Mittel etwa gleich 0,65.

Da es von grossem Vorteil wäre diese Formel auch für die Esterverseifung verwenden zu können, weil es sich um ziemlich nahe verwandte Vorgänge handelt, habe ich einige der für diese Reaktion ausgeführten Messungen umgerechnet. Die Berechnung ist teils für $MgCl_2$ und $CaCl_2$, wo die Abweichungen von der vorher benutzten Formel am grössten und teils für KCl und NaCl, wo sie ziemlich klein waren, ausgeführt. Eine Zusammenfassung ist in den Tabellen VII. und VIII. gegeben.

Tabelle VII. Die Beziehung zwischen C, K und α bei der Esterverseifung nach Messungen mit 0,05 n HCl-sauren Salzlösungen.

Salz	C	α	K . 10^5	D	$C\alpha$ 10^{-3}
$CaCl_2$	0	0,0430	13,8	—	—
	2,80	0,183	24,3	0,63	0,42
	4,20	0,378	30,4	0,77	0,42
	5,60	0,887	38,2	0,87	0,40
	7,02	1,99	45,2	0,93	0,36
	8,42	5,31	50,7	0,96	0,29
	10,10	13,0	55,9	0,96	0,23
$MgCl_2$	2,02	0,126	21,1	0,78	0,42
	3,02	0,227	25,4	0,59	0,41
	4,04	0,422	31,2	1,04	0,42
	5,06	0,924	36,2	1,13	0,37
	6,06	2,26	43,3	1,12	0,33
	7,28	5,56	47,8	1,14	0,27

Tabelle VIII. Die Beziehung zwischen C, K und α bei der Esterverseifung nach Messungen von HARNED[11] mit 0,10 n HCl-sauren Salzlösungen.

Salz	C	α	K . 10^5	D	$C\alpha$. 10^{-3}
KCl	0	0,0899	28,8	—	0,64
	0,50	0,0929	31,45	0,82	0,69
	1,00	0,1018	34,3	1,40	0,73
	1,50	0,1144	36,6	1,29	0,75
	2,00	0,1326	39,2	1,24	0,76
	2,50	0,1542	41,1	1,22	0,76
	3,00	0,1785	42,6	1,49	0,76

Salz	C	α	$K \cdot 10^5$	D	$C_\alpha \cdot 10-3$
NaCl	0,50	0,0989	31,75	0,57	0,69
	1,00	0,1152	35,9	0,89	0,74
	1,50	0,1362	39,3	0,98	0,76
	2,00	0,1681	42,85	1,01	0,78
	2,50	0,2145	47,6	1,06	0,79
	3,00	0,266	52,3	1,14	0,81

Zum Vergleich ist in der letzten Spalte der Tabellen die Konstante C_α nach der alten Formel:

$$K = C_\alpha \cdot \sqrt[3]{\alpha}$$

angegeben. Die erhaltene Übereinstimmung nach der neuen Formel zwischen den berechneten Werten von D ist, wie zu ersehen ist für $MgCl_2$ und $CaCl_2$ ein wenig besser und für KCl und NaCl leistet sie, wenn von dem ersten Wert abgesehen wird ungefär dasselbe. Da die Versuchsfehler bei diesen Bestimmungen viel grösser als bei der Untersuchung der Anilidumlagerung sind, und sie nach der neuen Formel einen viel grösseren Einfluss auf die Konstante als nach der alten haben, kann sie als innerhalb diese nahezu konstant betrachtet werden.

6. Zusammenfassung.

Mit Anwendung der Messungen von RIVETT für die Umlagerung von Acetchloranilid zu p-Chloracetanilid bei Gegenwart von Neutralsalzen ist erstens die Salzwirkung als Funktion der Valenzzahl der Salzionen untersucht und gefunden worden, dass sie dieser Zahl nahezu direkt proportional ist, nach der Forderung der Hydratationstheorie von FAJANS.

Die von RIVETT für die Anilidumlagerung und von mir für die Esterverseifung gefundene Unabhängigkeit der Neutralsalzwirkung von der Temperatur bestätigt auch diese Theorie, weil das Hydratationsvermögen aller Ionen demselben Temperaturkoeffizienten haben müssen und eine Verschiebung des Gleichgewichtes bei der Konkurrenz um den Wassermolekeln kann dann nicht stattfinden.

Mit Anwendung derselben Messungen ist auch die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenaktivität untersucht worden. Die Geschwindigkeit ist, wenn von Änderungen der Temperatur und Säurekonzentration abgesehen wird, von der Wasserstoffionenaktivität allein abhängig und die Neutralsalze haben keine eigene katalytische Aktivität wie schon vorher von mir erwiesen ist. Die Beziehung kann durch eine Formel:

$$\frac{K}{K_o} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_o}\right)^{\frac{D}{\sqrt[3]{C^2}}}$$

ausgedrückt werden, wo K die Reaktionsgeschwindigkeit, α die Wasserstoffionenaktivität, C die Salzkonzentration, und D eine Konstante ist. Die von mir für die Esterverseifung verwendete Formel kann, wie gezeigt wurde, sicher durch einer dieser ähnlichen ersetzt werden.

Nobelinstitut für phys. Chemie, Stockholm, August 1922.

Literaturverzeichnis.

1. G. Åkerlöf, Zeitschr. phys. Ch. 98, 260, 1921; vgl. auch Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinstitut 4, Nr. 13, 1921.
2. S. Arrhenius, Zeitsch. phys. Ch. 28, 327, 1899. S. Arrhenius und E. Andersson, Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. 3, Nr. 25, 1917. Vgl. auch besonders G. Senter, Transact. Faraday Soc. XV., I, 1919.
3. K. Fajans, Verh. deutsch. phys. Ges. 21, 549 u. 709, 1919; vgl. auch daselbst 714 u. 723, 1919, Naturwissenschaften 9, 729, 1921.
4. R. Fricke, Zeitschr. Elektroch. 28, 161, 1922. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung ist da zu finden. Vgl. auch L. Ebert, Jahrb. Radioakt. und Elektron. 18, 134, 1921.
5. A. C. D. Rivett, Zeitschr. phys. Ch. 85, 113, 1913; vgl. auch 82, 201, 1913 und H. S. Harned and H. Seltz, Journ. Amer. Chem, Soc. 44, 1475, 1922.
6. K. Manabe und J. Matula, Bioch. Zeitschr. 52, 369, 1913.
7. H. A. Fales and W. A. Mudge, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2434, 1920.
8. Engel, Compt. rend. 102, 1068, 1886; Ann. chim. phys. 17, 370, 1889.
9. D. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1086, 1919.
10. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1808, 1920.
11. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1461, 1918 und 42, 1807, 1920.

Tryckt den 25 november 1922.

Uppsala 1922. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 3.

Über die Kinetik der Esterverseifung durch Leberlipase.

Von

E. KNAFFL-LENZ.

Mitgeteilt am 11 Oktober 1922 durch S. ARRHENIUS und A. G. EKSTRAND.

1. Einleitung.

Die zahlreichen Arbeiten, die über die Verseifung von Estern und Fetten durch tierische Lipasen ausgeführt wurden, haben bisher keine Klärung über die Kinetik dieses Vorganges gebracht. Aus den Untersuchungen von KASTLE und LOEVENHART[1] und Mitarbeitern[2] geht hervor, dass die Geschwindigkeitskonstanten berechnet nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion im Verlaufe der Verseifung stetig abfallen, wahrscheinlich infolge Hemmung durch die gebildete Säure. Auch die Konstanten nach der Beziehung $\frac{x}{\sqrt{t}} = k$ (SCHÜTZsche Regel) oder in der modificierten Form von ARRHENIUS[3] $k\,t = a \cdot \ln \frac{a}{a-x} - x$ geben keine befriedigenden Werte.

Die Versuche zahlreicher Autoren[4] an Fettemulsionen zeigen auch nur eine teilweise Übereinstimmung mit der SCHÜTZ-

[1] KASTLE u. LOEVENHART, J. Amer. Chem. Soc. 24, 491 (1900).
[2] KASTLE, JOHNSTON u. ELVOVE J. Amer. Chem. Soc. 31, 521 (1904).
[3] ARRHENIUS, Medd. f. K. Vetenskapsakad:s Nobelinstitut I, Nr. 9 (1908).
[4] Literatur bei OPPENHEIMER, Die Fermente, und v. EULER, Chemie der Enzyme.

schen Regel. Die eingehende Bearbeitung der Lipasewirkung im heterogenen System von DIETZ[1], der Isoamylalkohol und Buttersäure verwendete, zeigte ebenfalls nur eine teilweise Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, da es nur für bestimmte Konzentrationen anwendbar war. Bei seiner Versuchsanordnung ergab sich, dass das Gleichgewicht dasselbe bleibt, ob man von dem System Ester-Wasser oder Alkohol-Säure ausgeht, wobei die Enzymkoncentration keinen Einfluss ausübt, wohl aber die Substratkoncentration.

Die synthetische Wirkung der Lipasen wurde auch von anderen Autoren beobachtet, so von KASTLE und LOEVENHART auf Alkohol und Buttersäure ferner von POTTEVIN[2], HAMSIK[3] u. a. auf Glycerin und Fettsäuren.

Da die Hydrolyse eines einfachen Esters nur monomolekular verlaufen kann, so wäre zu erwarten, dass das Reaktionsgesetz der ersten Ordnung volle Gültigkeit habe. Bei den erwähnten Arbeiten sind aber die Versuchsbedingungen grösstenteils derartige, dass die Aktivität des Fermentes während des Versuches nicht konstant blieb. Speciell die Pankreaslipase ist gegen Säuren äusserst empfindlich und verliert im Verlaufe der Reaktion an Wirksamkeit. Da sich bei der Esterspaltung nicht nur die Koncentration des Esters, sondern auch die der Hydroxylionen ändert, ist die übliche Gleichung für die Reaktion erster Ordnung nicht ohneweiteres anwendbar. Eine andere Störung kann durch die von manchen Autoren beobachtete synthetische Wirkung bedingt sein.

Diese Fragen wurden einer Neubearbeitung unterzogen. Die Versuche wurden unter geeigneteren Bedingungen mit Leberlipase an Butylester angestellt, von denen die wichtigsten im Folgenden wiedergegeben sind und zu dem Resultate führten, dass die Verseifung von Estern nach dem Gesetze der Reaktion erster Ordnung verläuft, wenn man die hemmende Wirkung des Substrates, das proportional seiner Koncentration wirkt, mit in Rechnung zieht.

---

[1] DIETZ, Zeitschrift f. physiol. Chemie, 52, 279 (1907).
[2] POTTEVIN, C. r. 136 (1903), 137 (1901); Bull. Soc. Chim. 35, 693 (1906).
[3] HAMSIK, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 71, 238 (1911).

2. Experimenteller Teil.

Versuche aus Schweinepankreas kräftige Präparate, die ihre Wirksamkeit längere Zeit unverändert beibehielten, zu gewinnen, führten nicht zum Ziel.

Sorgfältig von Fett befreites Pankreas wurde nach Durchtreiben durch eine Fleischmaschine mit Sand verrieben und in der Buchnerpresse ausgepresst. Der Pressaft wurde coliert, mit der fünffachen Menge Alkohol oder Alkohol-Acetonmischung gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit absolutem Alkohol behandelt, mit Äther auf der Nutsche gewaschen und im Exsickator über Chlorcalcium aufbewahrt. Die wässrigen Aufschwemmungen des Pulvers hatten nur eine mässige lipolytische Kraft, die sich bald abschwächte. Auch Glycerinextrakte aus dem frischen Drüsenbrei behielten ihre Wirksamkeit nicht unverändert bei, wässrige Extrakte waren fast unwirksam. Die Aufschwemmungen eigneten sich für die Versuche nicht gut, da sie die genaue Titration mit einigen der benutzten Indikatoren störten.

Sehr kräftig wirksame Präparate, die auch im Laufe eines Jahres ihre Wirksamkeit unverändert beibehalten, konnten hingegen aus Rinderleber hergestellt werden.

Der Pressaft von Rindsleber wurde mit dem dreifachen Volumen Glycerin versetzt und im Vacuumexsickator über Kaliumhydroxyd 14 Tage stehen gelassen, wodurch dem Extrakte der grösste Teil des Wassers entzogen wurde. Durch scharfes Centrifugieren konnten die dicken rotbraunen Extrakte in drei Schichten getrennt werden, die unterste enthielt Zelltrümmer, die oberste hatte eine salbenartige Konsistenz, die mittlere braunrote Flüssigkeit enthielt die Lipase. Zur weiteren Klärung der Glycerinlösung wurde dieselbe auf der Nutsche durch einen Filtrierpapierbrei durchgetrieben, was auch bei öfterer Erneuerung der filtrierenden Oberfläche sehr langsam von statten ging. Durch diese Filtration verloren die Extrakte nur wenig an Wirksamkeit, eigneten sich aber für die Versuche besser als die nicht filtrierten. Das mit Wasser verdünnte, opalescente Filtrat reagierte schwach sauer und setzte bei Säurezusatz einen flockigen Niederschlag ab, der sich in Alkali wieder löste.

Mit Glycerin hergestellte Extrakte aus dem Alkohol-Äther-

Niederschlag des Leberbreies waren wesentlich schwächer wirksam und wurden daher für die Versuche nicht verwendet.

Als Substrat dienten KAHLBAUM-sche Präparate von Äthylbutyrat, von Mono- und Tributyrin.

Die Verwendung von Pufferlösungen zwecks Erhaltung der Wasserstoffionenkoncentration eigneten sich nicht, da hiedurch die genaue Titration der gebildeten Säure zur Bestimmung des Verseifungsgrades nicht möglich war. Es wurde daher folgende Versuchsanordnung gewählt. In einem grossen elektrisch geheizten Wasserthermostaten, der die Temperatur auf 0,1° konstant hielt, wurden eine Reihe von ausgedämpften cylindrischen Hartglasröhren von 200 ccm Inhalt, deren Hälse auf ein cm verengt waren, mit Hilfe einer vertikal verschiebbaren Aufhängevorrichtung eingesenkt. Oberhalb der Röhren waren kapillar ausgezogenene Mikrobüretten (Teilung 0,01) angebracht. Durch Heben der Aufhängevorrichtung konnten die Röhren so weit aus dem Thermostaten gezogen werden, dass die kapillaren Enden der Büretten in die Hälse der Röhren ragten und die Farbenveränderung der Esterlösungen während der Titration beobachtet werden konnte. Behufs rascher und gründlicher Durchmischung der Esterlösungen befanden sich Glasspiralen in den Röhren, die mit Hilfe eines Seidenfadens auf- und abgezogen werden konnten; sie dienten auch dazu um den an den Kapillaren hängenden Tropfen abzuziehen. Die Röhren wurden mit je 100 ccm Esterlösung und der entsprechenden Menge folgender Indikatoren versetzt: Thymolblau, Kresolrot, Phenolphtalein, Kresolpurpur, Methylrot und Bromphenolblau und die Wasserstoffionenkoncentration einer bestimmten Farbennuance auf elektrometrischem Wege bestimmt. Nachdem die Lösungen die Temperatur von 30° angenommen hatten erfolgte der Zusatz des Lipasehältigen Glycerinextraktes (gewöhnlich 0,5—1,0 ccm). Sobald durch die bei der Verseifung frei gewordene Buttersäure die Farbennuance des Indikators sich änderte, wurden die Röhren behufs Titration ein wenig aus dem Thermostaten gehoben und soviel karbonatfreie Natronlauge zugelassen, dass die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt war, gleichzeitig wurde die Anzahl der verbrauchten ccm (in den Tabellen unter x aufgezeichnet) und die Zeit in Minuten, in den Tabellen mit t bezeichnet, notiert. Da die Röhrchen nur während der Titration offen waren, konnte eine nennenswerte Verdampfung des Esters auch bei langdauernden Versuchen vermieden werden.

Sämmtliche Versuche wurden bei 30° ausgeführt. Die Natronlauge war in den Versuchen VI und VII 0,25 n, bei allen übrigen 0,5 n. Die Indikatormenge betrug in allen Versuchen 1 ccm. Die Menge der verbrauchten Lauge ist in den Tabellen unter ccm angegeben, k_1 ist berechnet nach der üblichen Formel für die monomolekulare Reaktion und zwar mit dekadischen Logarithmen; k_2 in Tabelle 1 unter der Annahme, dass die in bestimmten Zeiten umgesetzte Menge nicht der noch vorhandenen Substratmenge proportional ist, sondern ihrer $\frac{1}{n}$ Potenz, wie sie das Adsorptionsgesetz fordert, also nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{1}{n}}$. Die wiedergegebenen Zahlen entsprechen $n = \frac{3}{2}$, sie stimmen nicht mit den Versuchsresultaten. Konstanten mit anderen, geringeren Werten von n, die versucht wurden, sind nicht wiedergegeben, da die so erhaltenen Werte einen noch grösseren Anstieg mit der Zeit zeigten.

Aus den Tabellen 1 und 5 ist ersichtlich dass die Geschwindigkeitskonstanten berechnet nach dem Reaktionsgesetz erster Ordnung bei alkalischer Reaktion stetig ansteigen. Auch bei P_H 5,65 erfolgt noch ein Anstieg, während bei P_H 5,45 (Tab. 2 Nr. 4) das Gesetz der monomolekulären Reaktion gut mit den Versuchen stimmt. Die Konstanten berechnet unter der Annahme, dass Ferment an das Substrat adsorbiert wird, zeigen einen stetigen Anstieg. Hingegen zeigen die Zahlen in der letzten Kolonne, dass die umgesetzten Mengen der Zeit proportional sind d. h. $k_3 = x:t$ bleibt konstant. Erst bei P_H 5,45 zeigt sich eine Abweichung von dieser Gesetzmässigkeit, indem der Wert x:t stetig abnimmt. In Tabelle 2 Nr. 5 ist ein Versuch wiedergegeben, bei dem die Wasserstoffionenkonzentration nicht konstant gehalten wurde. Aus dem Reaktionsgemisch wurden zu bestimmten Zeiten je 25 ccm entnommen und die Menge der freien Säure durch Titration festgestellt. Bei dieser Versuchsanordnung nimmt der Wert x:t stetig ab, dagegen trifft die Formel für monomolekuläre Reaktionen recht gut zu. Die Verseifung des Esters erfolgt nur bis zu 88,6 %, d. i. wenn ein P_H von 5,2 erreicht ist. Eine Reihe von Versuchen, auf deren Wiedergabe verzichtet wird, zeigte, dass unter P_H 5,2 auch nach neuerlichem Zusatz von Ferment keine Verseifung

Tab. 1. 100 ccm. 0,045 n. Aethylbutyrat mit 0,6 cc. Leberlipase.

t_0	Nr. 1 $P_H = 9{,}75$, $t = t_0$				Nr. 2, $P_H = 9{,}2$ $t = t_0 - 2$		Nr. 3, $P_H = 7{,}85$ $t = t_0 - 4$		Nr. 4. $P_H = 5{,}65$ $t = t_0 + 2$		Nr. 5, $P_H = 8{,}80$		
	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	t	x	$k_3 \cdot 10^2$
49	1,28	1,36	0,634	2,61	1,08	2,50	1,09	2,42	0,78	1,53	40	0,94	2,35
73	1,95	1,45	0,668	2,67	1,64	2,31	1,76	2,55	1,25	1,67	50	1,23	2,46
88	2,43	1,55	0,707	2,76	2,00	2,33	2,20	2,62	1,57	1,74	75	1,98	2,64
101	2,72	1,55	0,698	2,69	2,34	2,36	2,51	2,59	1,88	1,83	114	2,96	2,60
131	3,28	1,68	0,740	2,73	3,14	2,43	3,35	2,64	2,42	1,82	162	4,25	2,62
168	4,66	1,89	0,813	2,77	4,07	2,45	4,35	2,65	3,12	1,84	188	4,98	2,65
183	5,05	1,95	0,819	2,76	4,40	2,43	4,72	2,64	3,38	1,83	200	5,36	2,68
203	5,64	2,11	0,861	2,78	4,87	2,42	5,24	2,63	3,76	1,83	220	5,87	2,66
268	7,65	3,07	1,112	2,86	6,68	2,51	7,05	2,67	4,99	1,85	235	6,38	2,71
278	7,90	3,28	1,131	2,84	6,98	2,53	7,25	2,65	5,24	1,87	266	7,20	2,71
288	8,19	3,63	1,197	2,81	7,25	2,54	7,52	2,65	5,38	1,86	350	8,67	2,47
303	8,52	4,20	1,284	2,81	7,66	2,54	7,94	2,66	5,70	1,87	390	8,86	2,27
326	8,86	5,55	1,437	2,72	8,26	2,55	8,40	2,61	5,98	1,82	410	8,91	2,17
343	8,96	6,86	—	2,61	8,50	2,49	8,54	2,52	6,32	1,83	450	8,91	1,98
363	8,98	7,50	—	2,47	8,80	2,44	8,62	2,40	6,45	1,77	∞	8,91	
∞	9,00				9,00		8,90						

mehr auftritt. Bei dieser Acidität tritt schon eine starke flockige Trübung im Reaktionsgemisch auf, wahrscheinlich durch Ausfällung des fermenthältigen Komplexes.

Das Optimum der Fermentwirkung liegt im Bereiche von P_H 7,8—8,8. Bei geringerer Alkalescenz ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer. Bei höherer Alkalescenz (P_H 9,2) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls ab, während sie bei noch höherer wieder ansteigt (P_H 10,26). Der Grund hiefür ist darin gelegen, dass bei dieser Alkalescenz auch ohne Ferment bereits eine langsame Verseifung des Esters stattfindet (Tab. 3).

In Tabelle 4 und 5 sind die Resultate von Versuchen verzeichnet, in denen die Einwirkung eines Reaktionsproduktes (Natriumbutyrat) auf die Verseifungsgeschwindigkeit untersucht wurde. Eine nennenswerte Hemmung durch Natriumbutyrat bei alkalischer Reaktion tritt nicht auf, wohl aber bei saurer

Tab. 2. 100 cc. 0,056 n. Aethylbutyrat mit 1 cc. Leberlipase.

t_0	1) $P_H = 9{,}0$; $t = t_0$		2) $P_H = 8{,}75$; $t = t_0 - 2$		3) $P_H = 7{,}85$; $t = t_0 - 3$		4) $P_H = 5{,}45$; $t = t_0 - 5$		
	x	$10^2 . k_3$	x	$10^2 . k_3$	x	$10^2 . k_3$	x	$10^3 . k_1$	$10^2 . k_3$
34	1,44	4,35	1,44	4,50	1,43	4,61	1,00	1,41	3,45
51	2,12	4,16	2,16	4,40	2,10	4,37	1,36	1,23	2,96
66	2,74	4,15	2,78	4,34	2,73	4,33	1,74	1,05	2,85
91	3,87	4,25	3,91	4,39	3,82	4,34	2,34	1,20	2,72
117	4,88	4,17	4,98	4,33	4,88	4,28	2,75	1,10	2,46
161	6,64	4,12	6,78	4,26	6,69	4,23	3,98	1,24	2,55
191	7,74	4,05	8,00	4,23	7,74	4,12	—	—	
226	9,30	4,12	9,36	4,18	9,20	4,12	5,21	1,25	2,26
239	9,86	4,13	10,01	4,23	9,73	4,12	5,22	1,18	2,23
251	10,26	4,09	10,94	4,39	10,22	4,12	5,61	1,24	2,28
341	11,20	—	11,18	—	—	—	6,55	1,15	1,95
416	11,20	—	—	—	11,10	—	7,22	1,11	1,76
∞	11,20		11,18		11,15	—	11,10		

Tab. 2 a. 200 cc. 0,056 n. Aethylbutyrat mit 2 cc. Lipase. Je 25 cc. wurden entnommen und mit 0,5 n. Lauge titriert. Wenn P_H 5,2 erreicht hat, endet die Verseifung, wenn man auch frische Lipase zusetzt.

t	x	$10^3 . k_1$	$10^2 . k_3$
123	2,80	1,021	2,28
228	4,40	0,956	1,93
270	4,84	0,916	1,79
298	5,24	0,925	1,76
358	5,88	0,909	1,64
1,420	9,88	0,665	(0,70)
∞	11,15 theor.	—	—

Tab. 3 a. 100 cc. 0,027 n Monobutyrin-Lösung.

t_0	$P_H = 10{,}36$; $t = t_0$			
	1 cc. Lipase			ohne Lipase
	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^2$	x
32	1,42	3,80	4,44	—
53	1,83	3,30	3,45	—
75	2,08	2,82	2,77	—
98	2,26	2,40	2,31	0,12
117	2,39	2,17	2,04	—
153	2,58	1,84	1,69	—
193	2,76	1,61	1,43	0,16
218	2,88	1,52	1,32	—
265	3,04	1,36	1,15	0,19
398	3,45	1,11	0,86	0,21
443	3,68	1,12	0,83	—
498	3,78	1,05	0,76	0,22
∞	5,40			5,40

Tab. 3 b. 100 cc. Aethylbutyrat-Lösung.

$P_H = 10{,}26$; $t = t_0 - 2$			$P_H = 8{,}8$; $t = t_0 - 5$		
1 cc. Lipase		ohne Lipase	1 cc. Lipase		ohne Lipase
x	$k_3 \cdot 10^2$	x	x	$k_3 \cdot 10^2$	x
1,60	5,33	—	1,38	5,11	—
2,71	5,31	—	2,30	4,79	—
3,80	5,21	—	3,46	4,94	0
5,04	5,25	0,08	4,58	4,93	—
5,98	5,20	—	5,46	4,87	—
7,88	5,23	—	7,01	4,74	0
9,32	4,88	0,10	8,84	4,20	—
—	—	—	9,26	4,35	—
9,36	3,56	0,12	9,30	2,84	0
9,50	2,40	—	—		
—	—	0,14	—		
—	—	0,14	—		
9,50		9,50	9,48		

Reaktion, bei welcher durch 0,75 % Natriumbutyrat die Reaktionsgeschwindigkeit fast auf ein Zehntel herabgedrückt wird, wahrscheinlich infolge einer durch Salzzusats verstärkten Säurewirkung. Hierin ist auch die Ursache zu suchen, dass die Reaktionskonstante x : t bei saurer Reaktion mit fortschreitender Verseifung abnimmt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Koncentration des Substrates zeigen die Versuchsergebnisse in Tabelle 6. In den drei wiedergegebenen Versuchen ist die Enzymkoncentration konstant gehalten, die Substratkoncentration verhält sich jedoch wie 4 : 3 : 2. Um die Zahlen untereinander besser vergleichen zu können, ist durch entsprechende Volumsvermehrung die absolute Menge des Substrates in allen drei Versuchen die gleiche. Auch hier zeigt sich, dass bei den verschiedenen Substratkoncentrationen das einfache Zeitgesetz x : t = konstant, wenn man die letzten Versuche ausnimmt, seine Gültigkeit besitzt. Die stetige Abnahme der Konstante

Tab. 4. 100 ccm. 0,045 n Aethylbutyrat und 1 ccm. Lipase.

t_0	$P_H = 10{,}25$				$P_H = 8{,}72$			
	$t = t_0$ ohne Butyrat		$t = t_0 + 1$ mit 0,5 g. Na Salz		$t = t_0 - 3$ ohne Butyrat		$t = t_0 - 2$ mit 0,5 g. Na Salz	
	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$
20	0,95	4,75	0,96	4,57	—	—	—	—
28	1,32	4,71	1,30	4,48	1,14	1,56	1,15	4,42
33	1,60	4,85	1,58	4,65	1,36	4,53	1,35	4,35
42	2,04	4,86	2,02	4,70	1,76	4,51	1,77	4,42
48	2,37	4,94	2,34	4,78	2,06	4,58	2,04	4,43
66	3,29	4,99	3,20	4,78	2,92	4,64	2,86	4,47
83	4,11	4,95	4,06	4,83	3,72	4,63	3,69	4,55
107	5,24	4,90	5,18	4,80	4,74	4,56	4,71	4,49
136	6,62	4,87	6,55	4,78	5,98	4,50	6,00	4,48
153	7,36	4,81	7,26	4,71	6,62	4,41	6,65	4,40
173	8,21	4,75	8,10	4,66	7,25	4,27	7,26	4,24
213	—	—	—		8,11	3,86	8,12	3,85
217	8,95	4,12	8,74	4,01		—	—	—
238	9,03	2,67	8,95	2,64	8,88	2,11	8,89	2,10
∞	9,05	—	9,00	—	8,96	—	8,00	—

gegen Ende der Verseifung tritt bei den höheren Koncentrationen früher auf. Ferner ergibt sich, dass die Verseifungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist der Substratkoncentration und dass dieser Umstand die Ursache von der scheinbaren Ungültigkeit des Reaktionsgesetzes erster Ordnung sein dürfte, da ja mit fortschreitender Verseifung die Hemmung der Aktivität des Fermentes durch das Substrat immer geringer werden muss.

In Tabelle 7 sind die Versuche über den Einfluss der Enzymkoncentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wiedergegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist danach der Enzymkoncentration annähernd proportional. Die höheren Koncentrationen geben eine etwas niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit als die Proportionalität verlangt. Jedenfalls hat die SCHÜTZ-BORRISOW'sche Regel hier keine Gültigkeit.

In den Versuchen bei alkalischer Reaktion kommt eine

Tab. 5. 100 ccm. 0,0485 n Aethylbutyrat mit 1 ccm. Leberlipase.

t_0	$P_H = 8{,}73$; $t = t$ ohne Butyrat			$P_H = 8{,}73$; $t = t_0 + 3$ mit 0,75 g. Na butyrat			$P_H = 5{,}65$; $t = t_0 - 4$ ohne Butyrat			$P_H = 5{,}65$; $t = t_0 - 3$ mit 0,75 g. Na butyrat		
	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^2$
22	1,13	2,42	5,14	1,17	2,24	4,68	0,62	1,71	3,45	—		—
35	1,72	2,39	4,92	1,80	2,35	4,74	1,05	1,61	3,39	—		—
49	2,45	2,55	5,00	2,45	2,43	4,71	1,51	1,64	3,36	—		—
91	4,46	2,90	4,90	4,40	2,79	4,68	2,76	1,68	3,17	0,24	1,24	0,273
132	6,29	3,38	4,77	6,20	3,28	4,59	3,68	1,62	2,87	0,43	1,53	0,333
141	6,76	3,60	4,79	6,71	3,55	4,66	3,80	1,58	2,77	0,45	1,50	0,326
161	7,70	4,16	4,78	7,62	4,08	4,65	4,33	1,60	2,76	0,49	1,57	0,310
183	8,61	5,00	4,70	8,46	4,80	4,55	4,50	1,52	2,51	0,59	1,52	0,328
215	9,40	6,46	4,37	9,13	5,65	4,19	5,00	1,50	2,37	0,70	1,54	0,330
235	9,48	6,32	4,03	9,24	5,56	3,88	5,20	1,45	2,25	0,80	1,54	0,345
272	9,62	6,38	3,54	9,28	4,96	3,37	5,68	1,43	2,12	0,95	1,67	0,353
305	9,64	5,86	3,16	9,34	4,65	3,04	6,17	1,46	2,05	1,10	1,74	0,364
330	9,66	5,59	2,93	9,37	4,41	2,81	6,39	1,44	1,96	1,20	1,76	0,367
∞	9,80			9,70			9,68			9,67		

Synthese von Ester aus den Spaltprodukten nicht in Frage, aber könnte bei saurer Reaktion (P_H 5,45) die Verlangsamung des Umsatzes damit in Zusammenhang stehen. Eine Reihe von Versuchen in denen Äthylalkohol und Buttersäure mit und ohne Zusatz von Natriumbutyrat in äquivalenten Mengen und in Koncentrationen, die den früheren Versuchsbedingungen entsprachen, der Fermentwirkung ausgesetzt wurden, zeigte sich auch nach mehrmonatlichem Stehen bei 30° keine Spur von Synthese. Auch bei Verwendung höherer Koncentrationen, bei welchen aber schon eine Fällung des zugesetzten Fermentes eintrat, konnte keine Synthese beobachtet werden.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei fortschreitender Verseifung bei saurer Reaktion kann also nicht durch einen entgegengesetzt verlaufenden Process bedingt sein.

Durch Einwirkung des Fermentes auf 0,04 n Äthylbutyratlösung wurden bei 30° nach dreiwöchentlichem Stehen 93—94 % des Esters verseift, während die gleiche Lösung, die durch Zusatz von Salzsäure auf 0,01 n gebracht wurde, in der gleichen Zeit nur zu 44,2—44,7 % verseift wurde.

Tab. 6. Änderung der Konzentration des Aethylbutyrats. $P_H = 8{,}65$. Titriert mit 0,5 n NaOH.

t_0	50 ccm. 0,0406 n Esterlösung, 1 cc. Lipase, $t = t_0$		75 cc. 0,0304 n Esterlösung, 1,5 ccm Lipase, $t = t_0$		100 cc. 0,0203 n Esterlösung, 2 cc. Lipase, $t = t_0$	
	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$
17	0,87	5,12	1,23	7,24	1,70	10,00
21	0,99	4,71	1,54	7,33	2,09	9,95
26	1,24	4,77	1,93	7,42	2,65	10,20
29	1,37	4,72	2,15	7,41	3,00	10,34
33	1,55	4,70	2,44	7,40	3,36	10,18
43	2,01	4,67	3,21	7,47	4,45	10,35
48	2,24	4,67	3,57	7,44	4,97	10,36
53	2,46	4,64	3,98	7,51	5,53	10,43
58	2,68	4,62	4,37	7,53	5,98	10,31
62	2,88	4,64	4,71	7,60	6,40	10,32
69	3,21	4,65	5,16	7,48	7,04	10,20
78	3,63	4,65	5,78	7,41	7,56	9,69
85	3,92	4,61	6,25	7,35	7,90	9,29
92	4,22	4,59	6,71	7,29	8,02	8,72
102	4,49	4,40	7,30	7,16	—	—
109	4,78	4,39	7,70	7,06	—	—
128	5,59	4,37	8,02	6,27	—	—
152	6,62	4,36	—	—	—	—
175	7,47	4,27	—	—	—	—
200	8,00	4,00	—	—	—	—
∞	8,12	—	8,12	—	8,12	—

Versuche mit Mono- und Tributyrin (Tabelle 8, 9 und 10) zeigen, dass die Verseifung der Glycerinester nicht denselben Verlauf nimmt wie des Äthylbutyrats. Die Geschwindigkeitskonstanten berechnet nach dem Gesetze erster Ordnung nehmen mit fortschreitender Verseifung bedeutend und stetig ab. Auch das Optimum der Fermentwirkung ist bei den Glycerinestern nach der alkalischen Seite hin verschoben (P_H 9,7), die Verseifungsgeschwindigkeit ist auch eine wesentlich geringere als bei Äthylbutyrat. Unterhalb P_H 5,2 werden auch die Glycerinester von der Lipase nicht mehr verseift. Aus Tabelle 3 a ist

Tab. 7. Änderung der Konzentration der Lipase. 50 ccm. 0,0247 n Aethylbutyratlösung. Titriert mit 0,25 n NaOH. $P_H = 8{,}65$, $t = t_0$.

t_0	0,5 ccm. Lipase		1 ccm. Lipase		1,5 ccm. Lipase		
	x	$k^1 . 10^2$	x	$k_2 . 10^2$	t_0	x	$k_3 . 10^2$
13	0,59	(4,54)	0,75	(5,77)	13	1,02	7,85
25	0,96	4,17	1,37	(5,96)	19	1,48	7,79
31	1,27	4,10	1,72	5,55	25	1,78	7,74
42	1,71	4,07	2,34	5,57	27	2,10	7,78
51	2,07	4,06	2,86	5,61	31	2,42	7,80
62	2,50	4,03	3,46	5,58	42	3,29	7,83
73	2,94	4,03	3,99	5,47	51	4,00	7,84
82	3,28	4,00	4,40	5,37	62	4,77	7,69
96	3,78	3,94	4,82	5,04	68	4,88	7,18
104	4,07	3,91	4,84	4,65	73	4,92	6,74
121	4,62	3,82	4,89	4,04	78	4,92	(6,31)
130	4,84	3,72	—				
∞	4,94	—	4,94			4,94	

ersichtlich, dass die Verseifung des Glycerinesters ohne Ferment durch Lauge bei P_H 10,26 schneller verläuft als bei Äthylester. Die Verschiebung des Optimums nach der alkalischen Seite könnte auf der leichteren Verseifbarkeit der Glycerinester mit Lauge beruhen. Eingehendere Untersuchungen hierüber konnten aus Mangel an Material nicht mehr durchgeführt werden und sollen gelegentlich nachgetragen werden.

3. Diskussion der Versuche.

a) Verseifung der Äthylester.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen steigt bei konstant gehaltener Acidität die Konstante berechnet nach der üblichen Gleichung für Reaktionen erster Ordnung bei alkalischer Reaktion stetig an, bei saurer Reaktion (P_H 5,45) bleiben sie konstant und entsprechen scheinbar den Anforderungen, die

Tab. 8. 100 cc. Monobutyrinlösung 1 cc. Lipase. Änderung von P_H.

t_0	$t = t_0$ $P_H = 10{,}26$ x	$t = t_0 - 1$ $P_H = 9{,}73$ x	$t = t_0 - 2$ $P_H = 8{,}81$ x	$t = t_0 - 3$ $P_H = 7{,}87$ x	$t = t_0 - 4$ $P_H = 5{,}65$ x
17	0,61	0,63	0,44	0,37	0,25
34	0,97	1,05	0,76	0,64	0,47
48	1,24	1,36	0,96	0,82	0,66
57	1,42	1,55	1,08	0,94	0,72
87	1,67	1,89	1,36	1,18	0,98
102	1,78	2,06	1,46	1,30	1,09
128	2,05	2,28	1,66	1,46	1,25
147	2,22	2,50	1,80	1,56	1,34
173	2,35	2,68	1,88	1,62	1,40
184	2,44	2,82	1,95	1,67	1,42
211	2,56	2,98	2,01	1,76	1,51
253	2,76	3,30	2,16	1,82	1,60
274	2,90	3,39	2,25	1,86	1,64
306	3,08	3,59	2,39	1,92	1,70
336	3,28	3,80	2,52	2,02	1,78
414	3,54	4,06	2,66	2,12	1,91
536	3,71	4,27	2,83	2,22	2,01
616	4,07	4,67	3,13	2,34	2,18
686	4,24	4,81	3,26	2,42	2,30
∞	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40

das Massenwirkungsgesetz stellt, bei stetiger Zunahme der Säurekoncentration hingegen nehmen sie stetig ab.

Die Beschleunigung bei alkalischer Reaktion ist bis gegen das Ende der Reaktion so gross, dass die Umsatzgeschwindigkeit von der noch vorhandenen Substratmenge unabhängig erscheint, der Quotient x : t ist constant. Erst am Ende der Versuche wird der Umsatz geringer als diese Regel verlangt. Diese Abweichung von der zu erwartenden Gesetzmässigkeit bei alkalischer Reaktion könnte als Ursache eine Autokatalyse durch die Reaktionsprodukte haben. Aus den Versuchen in Tab. 4 und 5 geht aber hervor, dass ein Zusatz von Natrium-

Tab. 9. 100 ccm. 0,0115 n. Tributyrinlösung mit 0,5 ccm. Lipase. Änderung von P_{H}.

t_0	$t = t_0$ $P_H = 10{,}26$ x	$t = t_0$ $P_H = 9{,}73$ x	$t = t_0$ $P_H = 8{,}80$ x	$t = t_0 - 4$ $P_H = 8{,}22$ x	$t = t_0 - 4$ $P_H = 7{,}14$ x	$t = t_0 - 4$ $P_H = 5{,}65$ x
20	1,30	1,72	0,89	0,64	0,35	0,09
30	1,88	2,42	1,25	0,98	0,54	0,18
40	2,31	2,95	1,62	1,26	0,66	0,22
50	2,58	3,30	1,80	1,51	0,85	0,28
70	3,10	3,70	2,36	1,86	1,04	0,36
90	3,36	3,92	2,55	2,07	1,20	0,50
110	3,55	4,12	2,67	2,28	1,33	0,55
130	3,68	4,28	2,86	2,42	1,46	0,67
160	3,91	4,54	3,03	2,59	1,60	0,78
210	4,00	4,72	3,20	2,76	1,78	0,90
270	4,30	5,00	3,36	2,93	1,96	1,08
330	4,65	5,26	3,56	3,12	2,10	1,18
365	4,68	5,35	3,66	3,19	2,22	1,26
425	4,95	5,64	3,84	3,34	2,30	1,38
465	5,24	5,74	3,94	3,43	2,37	1,45
780	5,60	6,09	4,25	3,80	2,58	1,66
1,250	6,16	6,13	4,63	4,22	2,94	2,00
1,430	6,30	6,17	4,72	4,45	3,07	2,12
1,530	6,42	6,29	4,91	4,73	3,16	2,20
1,720	6,68	6,32	5,16	5,05	3,30	2,40
2,220	6,86	6,36	5,50	5,36	3,50	2,58
2,800	7,00	6,59	5,90	5,55	3,78	2,82
∞	7,02	6,90	6,90	6,90	6,90	6,90

butyrat auf den Reaktionsablauf bei alkalischer Reaktion nur einen geringen herabsetzenden Einfluss hat.

Eine andere Ursache könnte darin gelegen sein, dass das Substrat und Ferment eine Adsorptionsverbindung eingehen, eine Annahme, die von vielen Forschern gemacht wird. Es wären nach dem Adsorptionsgesetz die in bestimmten Zeiten umgesetzten Mengen nicht der noch vorhandenen Substratmenge, sondern ihrer $\frac{1}{n}$ Potenz proportional. Aber auch die so berechneten Werte

Tab. 10. 100 ccm. 0,0135 n Tributyrinlösung mit 1 cc. Lipase. Änderung von P_H.

t_0	$t = t_0$ $P_H = 10{,}26$ x	$t = t_0 - 1$ $P_H = 9{,}73$ x	$t = t_0 - 2$ $P_H = 8{,}80$ x	$t = t_0 - 3$ $P_H = 8{,}25$ x	$t = t_0 - 4$ $P_H = 7{,}89$ x
12	0,90	1,30	—	—	—
15	—	—	0,83	0,54	0,44
20	1,51	2,02	1,12	0,80	0,72
29	2,36	2,82	1,74	1,28	1,17
36	2,71	3,50	2,12	1,60	1,48
54	3,63	4,36	2,62	2,30	2,12
64	3,93	4,64	2,94	2,60	2,35
76	4,32	4,95	3,30	2,95	2,74
90	4,50	5,14	3,58	3,30	3,06
98	4,67	5,28	3,74	3,47	3,22
122	4,92	5,56	4,04	3,82	3,58
132	5,00	5,70	4,16	3,93	3,70
179	5,27	6,14	4,44	4,23	4,06
206	5,45	6,25	4,48	4,34	4,22
226	5,54	6,37	4,70	4,46	4,39
243	5,64	6,47	4,78	4,52	4,42
264	5,74	6,60	4,86	4,61	4,52
287	5,85	6,72	4,92	4,67	4,60
307	5,94	6,85	5,00	4,74	4,64
367	6,18	7,16	5,08	4,90	4,84
392	6,30	7,26	5,14	4,96	4,88
414	6,55	7,37	5,21	5,04	4,94
482	6,65	7,45	5,33	5,20	5,07
542	6,84	7,60	5,46	5,32	5,14
612	7,05	7,71	5,62	5,40	5,22
722	7,35	7,84	5,82	5,64	5,36
∞	8,11	8,11	8,10	8,05	8,12

(Tab. 1) zeigen eine stetige Zunahme besonders im zweiten Drittel des Umsatzes bei verschiedenen Werten von $\frac{1}{n}$.

Die Annahme, dass eine Adsorptionsverbindung zwischen Substrat und Enzym die Ursache der Beschleunigung ist, ergibt daher keine Erklärung für die Abweichung. Wie bereits früher erwähnt, üben die Reaktionsprodukte in alkalischer Lösung wenig Einfluss auf die Aktivität des Enzyms aus, anders aber, wie aus den in Tabelle 6 verzeichneten Werten hervorgeht, die Koncentration des Substrates. Es zeigt sich, dass die Umsatzgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Koncentration des Substrates und direkt proportional der Koncentration des Enzyms ist (Tab. 7). Es muss daher die Hemmung der Aktivität des Enzyms mit Weiterschreiten der Verseifung immer kleiner werden und somit die Reaktionsgeschwindigkeit steigen.

Die scheinbare Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstant gehaltener saurer Reaktion mit der gesetzmässig zu erwartenden erklärt sich daraus, dass durch das gebildete Natriumbutyrat (Tab. 4 und 5) die Aktivität des Enzyms stark gehemmt wird, so dass die Beschleunigung, die durch die Abnahme des Substrates bedingt wird, eine Kompensation erfährt.

Die stetige Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei nicht konstanter Acidität ist auf die Hemmung durch die gebildete Säure zurückzuführen und nicht auf eine entgegengesetzt verlaufende Reaction (Synthese), da bei diesen Substratkoncentrationen eine Synthese mit Leberlipase überhaupt nicht stattfindet.

Das Gleichgewicht, welches sich bei fermentativer Spaltung des Esters einstellt, ist abhängig von der Koncentration des Substrates. Je grösser dieselbe ist, desto geringer wird die umgesetzte Estermenge. Bei einer Esterkoncentration von 0,04 n werden 93—94 % umgesetzt, während bei einer Koncentration von 0,0558 n nur 88,6 % verseift werden. Die Ursache hiefür ist darin zu suchen, dass bei einer Acidität unter P_H 5,2 das Ferment unwirksam ist. Es wird daher diese Acidität bei verschiedenen Substratkoncentrationen bei verschieden procentuellen Umsatz erreicht werden und somit zu verschiedenen »Gleichgewichten» führen.

b) Glycerinester.

Die Verseifung von Glycerinestern (Mono- und Tri-butyrin) zeigen einen anderen Reaktionsablauf als die Alkoholester. Im Gegensatz zu den Alkoholestern nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei constant gehaltener Acidität sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung stark und stetig ab. Auch die optimale Acidität für die Glycerinester ist nach der alkalischen Seite hin verschoben.

Ob die Ursache der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf einer Hemmung durch die Reaktionsprodukte oder auf einer entgegengesetzt verlaufenden Reaktion beruht, konnte aus Mangel an Material nicht entschieden werden. Eine Synthese bei alkalischer Reaktion erscheint von vorneherein ausgeschlossen. Die Verschiebung des Wirkungsoptimums nach der alkalischen Seite hin ist möglicherweise nur eine scheinbare, da die Verseifung der Glycerinester durch Lauge schneller erfolgt als die der Alkoholester. Es könnte sich also um eine Summierung von Ferment- und Laugewirkung handeln. Gegen die Auffassung, dass im Glycerinextrakt aus der Leber zwei Fermente, eine Esterase und eine Lipase, enthalten sind, die für die Substrate specifisch sind und eine Erklärung für die erwähnten Unterschiede geben würden, spricht, dass bei beiden Substraten bei einer Acidität P_H 5,2 keine Verseifung mehr auftritt. Jedenfalls sind zur Klarstellung dieser Fragen noch weitere Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung.

1) Die Geschwindigkeit der Spaltung von Alkoholestern durch Glycerinextrakte aus Leber ist proportional der Enzymkoncentration und umgekehrt proportional der Substratkoncentration.

2) Bei konstant gehaltener Acidität nimmt die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Reaktionsgeschwindigkeit bei alkalischer Reaktion stetig zu, bei $P_H = 5{,}45$ bleibt sie konstant. Wird die entstehende Säure nicht neutralisiert, so nimmt die Geschwindigkeit stetig ab.

3) Der Umsatz in alkalischer Lösung ist der Zeit proportional, es ist $x = kt$. Diese scheinbare Abweichung vom Mas-

senwirkungsgesetz ist darauf zurückzuführen, dass der Ester proportional zu seiner Koncentration hemmend auf das Ferment wirkt. Es ist die Grösse der Störung auf den gesetzmässig zu erwartenden Umsatz der Koncentration des Substrates proportional.

4) Bei saurer Reaktion wirkt das Reaktionsprodukt Natriumbutyrat hemmend auf das Ferment, so dass die Umsatzgeschwindigkeit nicht mehr der Zeit proportional ist, sondern mit Weiterschreiten der Verseifung abnimmt.

5) Bei nicht konstant gehaltener Acidität nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit durch die hemmende Wirkung der gebildeten Säure stetig ab.

6) Eine synthetische Wirkung des Leberextraktes auf Buttersäure und Alkohol konnte nicht festgestellt werden.

7) Das »Gleichgewicht» bei der fermentativen Esterspaltung ist von der Anfangskoncentration abhängig, was darauf zurückzuführen ist, dass unter P_H 5,2 das Ferment seine Aktivität vollständig verliert. Bei höherer Koncentration des Substrates wird dieser Aciditätsgrad früher erreicht, weswegen das »Gleichgewicht» nach der Seite des Esters verschoben erscheint.

8) Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Glycerinestern nimmt im Gegensatz zu den Alkoholestern stark und stetig ab.

9) Das Optimum der Fermentwirkung für Alkoholester liegt im Bereiche von P_H 7,8 – 8,8 das von Glycerinestern ist nach der alkalischen Seite hin verschoben.

Den Herren Professoren Sv. ARRHENIUS und H. v. EULER danke ich auch an dieser Stelle für die vielfache Unterstützung und Gastfreundschaft, die sie mir in ihren Instituten gewährt haben.

Tryckt den 3 januari 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 4.

Zur Kinetik der Lipasereaktionen.

Von

SVANTE ARRHENIUS.

Nach Versuchen von Prof. ERICH KNAFFL-LENZ.

Vorgelegt am 8. November 1922.

1. Versuche mit Aethylbutyrat.

Die am meisten hervortretende Regelmässigkeit, welche bei den Versuchen Prof. KNAFFL-LENZ's beobachtet wurde[1], ist die fast genaue Proportionalität zwischen Versuchszeit und umgesetzter Menge von Aethylbutyrat. In einigen Fällen steigt der Quotient x/t (x ist die umgesetzte Menge bei der Zeit t der Einwirkung der Lipase) zu einem Maximum um danach wieder zu sinken. Dies trifft z. B. für die Versuche zu die in Tabelle 1, 4 und 6 der erwähnten Arbeit angeführt sind. Umgekehrt nimmt x/t schon vom Anfang an allmählich ab in den Daten die in Tab. 2, 3 b, 5, 6,1 und 7,1 zusammengetragen sind. Die übrigen Tabellen nämlich 6,3, sowie 7,2 und 7,3 zeigen ein fast konstantes Verhalten des Wertes x:t, wenn man von den letzten Messungen absieht. Die anfängliche Änderung des Wertes x:t darf wohl danach als zufällig angesehen werden und hängt vermutlich hauptsächlich von einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Anfangszeit ab, was ja bei anderen Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten häufig vorkommt.

[1] Vgl. die vorangehende Abhandlung von Prof. KNAFFL-LENZ: Medd. fr. K. Vet.-Akad:s Nobelinstitut. Bd 6, N:o 3 1922. Der Bequemlichkeit halber ist am Ende dieses Abschnitts (S. 7—10 unten) ein Auszug aus KNAFFL-LENZ' Tabellen 1 bis 7 wiedergegeben. Diese Versuche sind bei 30° C. angestellt.

Dies kann zum Beispiel auf einer all zu langsamen Mischung der beiden reagierenden Körper beruhen. Natürlicherweise können dabei ebenfalls kleine Fehler in der Bestimmung der Temperatur oder der umgesetzten Menge hereinspielen. Aber diese Fehler müssten eine unregelmässige Veränderung des Quotienten x:t hervorbringen und können nicht gern für die regelmässige Zu- oder Abnahme des x/t im Anfang des Reaktionsverlaufes verantwortlich sein. Also ist es wohl richtig anzunehmen, dass x:t im Anfang der Reaktion und während des grössten Teils seines Verlaufs konstant bleibt. Es ist ja selbstverständlich, dass diese konstante Umwandlungsgeschwindigkeit, welche als Folge des Zerfalls einer Verbindung von Enzym mit Substrat (in grossem Überschuss) gewöhnlicherweise gedeutet wird, nicht bis an das Ende der Reaktion fortsetzen kann. Es würde nämlich dann die Reaktionsgeschwindigkeit ganz plötzlich von einem endlichen Wert auf Null sinken. Es ist dann viel natürlicher anzunehmen dass, sobald nicht das Aethylbutyrat in grossem Überschuss vorhanden ist, eine Art Dissociation auftritt welche den Übergang zum Schluss-Stadium bildet, in welchem die Menge der reagierenden Verbindung von Butyrat und Lipase geringer ist, indem ein Teil dieser beiden Komponenten frei bleibt. Dieser Schluss-Zustand müsste denn durch eine stetige Abnahme von x/t charakterisiert sein. Prof. KNAFFL nimmt in seiner Abhandlung an, dass die Reaktion dann wie ein monomolekulärer Prozess verläuft. Dies ist in einem gewissen Grade wahrscheinlich, nachdem nach ADRIAN BROWN[1] die Geschwindigkeit der Umwandlung von Rohrzucker durch Invertase, bei geringer Zuckermenge und konstanter Invertase-Menge, der Zuckermenge proportional verläuft. Wir kommen unten auf diese Frage zurück.

Wenn man die Konzentration der Lipaselösung konstant hält, dagegen diejenige der Aethylbutyratlösung vermindert, so wird, wenn man vom Ende der Reaktion absieht, auch die Konzentration der Verbindung Butyrat-Lipase konstant bleiben, also die pro ccm. und Minute zerfallende Butyratmenge konstant sein. Dies trifft auch zu, wie die Tabelle 6 zeigt.[2] Der Umsatz pro 100 ccm., d. h. 2 k_3 in 6,1, $^4/_3$ k_3 in 6,2 und k_3 in 6,3, beträgt in den drei beobachteten Fällen 9,42, 9,92 und 10,23.

[1] ADRIAN BROWN. Journ. Chem. Soc. 81, 373, 1902.

[2] S. 9 unten. Die Tabellen haben dieselbe Nummer wie in Hrn. KNAFFL's Abhandlungen, die auf S. 1 und S. 10 angegeben sind.

Die Konzentrationen verhalten sich wie 4 : 3 : 2. Demnach scheint die Reaktionsgeschwindigkeit etwas mit steigender Verdünnung zuzunehmen. Die Konzentration der ersten Lösung war 0,406 normal, was 47,1 gm. Aethylbutyrat pro Liter entspricht. Die beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung, welche 8 Prozent beträgt, dürfte, wenn sie nicht auf Beobachtungefehler zurückzuführen ist, wohl dem Umstande zugeschrieben werden, dass das Medium verändert worden ist. Wie gewöhnlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit normaler Weise in Wasser grösser als in anderen Lösungsmitteln und nimmt deshalb vermutlich ab, wenn man etwas Wasser (2,4 Prozent) durch Aethylbutyrat ersetzt.

Ganz anders liegen, wie Tabelle 7 zeigt, die Verhältnisse, wenn (bei $p_H = 8{,}65$) die Ester-Konzentration konstant (0,0247 normal) gehalten wird und die Konzentration der Lipase verändert wird — im Verhältnis 1 : 2 : 3. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich wie 4,19 : 5,61 : 7,80, d. h. nahezu wie die Quadratwurzeln aus 1 : 2 : 3. Wenn man strenge Proportionalität mit der Quadratwurzel annimmt, findet man die Zahlen 4,25; 6,00 und 7,35. Diese Beobachtungen sind ohne Zweifel von Versuchsfehlern verunstaltet, ebenso wie die entsprechenden bei Hydrolyse von Propylpropionat, wie unten näher dargelegt.

Wie Hr. KNAFFL hervorhebt, zeigen die Ziffern für k_1 in Tab. 2,4 einen fast konstanten Wert, während diejenigen unter k_3, die sonst fast konstant ausfallen, hier stark mit zunehmender Reaktionszeit abfallen. Das bedeutet, dass die Reaktion in diesem Fall nach dem Schema einer monomolekulären Reaktion verlaufen sollte, wie Hr. KNAFFL auch annimmt.

Ganz ähnliche Umstände sind bei der am ausführlichsten untersuchten enzymatischen Reaktion, nämlich derjenigen von Invertase auf Rohrzucker, bekannt. So z. B. fanden H. E. ARMSTRONG und GLOVER[1] folgende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit; hier ist x in Prozent ausgedrückt. Die Ausgangs-Lösung bestand aus 34,2 g Rohrzucker und 4 cc. einer Invertase-Lösung in 1,000 cc., der Rest war Wasser; t, x, k_1 und k_3 haben dieselbe Bedeutung wie in KNAFFL's Tabellen, d. h. $k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, wo $A = x_0$ (monomolekuläre Reaktion), und $k_3 = x : t$.

[1] H. E. ARMSTRONG und GLOVER: Proc. Roy. Soc. 80, 312, 1908, citiert nach EULER's Allg. Chemie der Enzyme 1. Aufl. S. 116, 1910.

t (Min.)	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^3$
5	8,3	753	166
15	25,9	868	173
25	39,5	865	158
40	62,4	1062	156
60	78,2	1102	130
95	91,1	1106	96
140	93,7	859	67
200	95,1	656	48
260	96,0	537	37
∞	100,0	—	—

Die Werte von k_3 sind anfangs, d. h. in den 40 ersten Minuten konstant (innerhalb der Versuchsfehler). Bis dahin sind 62,4 Prozent umgesetzt. Danach nimmt k_3 erst langsam, dann schnell ab. Der Gang von k_1 scheint noch unregelmässiger zu sein. Im Anfang nimmt k_1 stark mit der Zeit zu, um zwischen den Zeiten 60 und 95 durch ein sehr flaches Maximum zu laufen und nachher schnell abzunehmen. Bei $t = 170$ wird der Initialwert $k_1 = 753 . 10^{-5}$ wieder erreicht. Diese eigentümlichen Verhältnisse beruhen offenbar auf einem mit der Zeit zunehmenden Zerfall des Enzyms. Der Einfluss des mit der Acidität steigenden Zerfalls der Invertase auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist von L. MICHAELIS und H. DAVIDSOHN[1] studiert. Sie fanden bei 22,3° C. und einer Anfangskonzentration von $A = 5{,}690$ bzw. 5,403 (Drehungswinkel) folgende Werte:

$P_H = 4{,}70$ $A = 5{,}690$				$P_H = 2{,}52$ $A = 5{,}403$			
t	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^4$	t	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^4$
21,0	0,389	145	185	20,2	0,268	109	133
60,0	1,094	151	179	60,6	0,715	102	118
130,0	2,205	164	170	82,0	0,945	102	115
190,2	3,004	171	158	107,5	1,204	102	113
246,0	3,590	176	146	150,0	1,619	103	108

Bei $P_H = 4{,}70$, also mässiger Acidität, ändert sich sowohl k_1 als auch k_3 in der Versuchszeit mit etwa 20 Prozent; bei der stärkeren Acidität $P_H = 2{,}52$ ist k_1 fast konstant, wenn man vom ersten Wert absieht, k_3 nimmt aber im selben Intervall um 10 Prozent ab. Diese Annäherung zum monomolekulären Verlauf ist, wie die Verfasser hervorheben, nur scheinbar, und es würde

[1] L. MICHAELIS und H. DAVIDSOHN: Biochemische Zeitschrift 35, 401, 1911.

eine Zunahme von k_1 mit der Zeit stattfinden, falls nicht die Invertase von der Säure zersetzt werden würde. Vermutlich würde in allen beiden Beobachtungsreihen k_3 konstant sein, falls nicht das Enzym durch die Acidität zersetzt werden würde, und falls nicht die neugebildeten Zuckerarten die Invertase teilweise binden würden.

Dieser Fall macht sich offenbar in der Versuchsreihe 6,4 von Hrn. KNAFFL-LENZ geltend. Er sagt dass bei $P_H < 5{,}2$ überhaupt keine Zersetzung durch Lipase stattfindet, und dass dabei eine starke Flockung zufolge von einer chemischen Veränderung des Fermentes zu Stande kommt. Es ist daher ganz verständlich, dass bei einer Acidität, die recht nahe an $P_H = 5{,}2$ liegt, nämlich bei $P_H = 5{,}45$ (Tab. 2,4), die Abweichung von Proportionalität zwischen x und t recht gross wird, so dass k_3 stark sinkt bei wachsender Versuchszeit, und zwar so stark dass k_1 fast konstant bleibt. Vielmehr kann es eigentümlich erscheinen, dass bei einer nur etwas geringeren Acidität, nämlich bei $P_H = 5{,}65$ (Tab. 1,4), k_3 innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt. Der genannte Fall bei $P_H = 5{,}45$ ist der einzige mit Aethylbutyrat angestellte, bei welchem k_3 nicht innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt, so dass man eine Übereinstimmung mit dem Verlauf einer monomolekulären Reaktion vermuten könnte. Es ist also wohl kein Zweifel, dass Aethylbutyrat durch Leberlipase nach dem Gesetz der Proportionalität zwischen Reaktionszeit und umgesetzter Menge zerlegt wird, und dass die Abweichung bei $P_H = 5{,}45$ auf einer allmählichen Zersetzung der Lipase zufolge der stark sauren Reaktion zurückzuführen ist. Bei $P_H > 5{,}65$ zerfällt die Lipase so langsam, dass eine Störung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht bemerklich wird. Nur am Ende der Versuche, als etwa 70 Prozent des Substrates verbraucht sind, fällt k_3 merklich ab. (vgl. S. 14).

Hr KNAFFL-LENZ will diese Abnahme von k_3 am Ende des Umsatzes, bei saurer Reaktion, in einer Salzwirkung sehen, welche die Acidität erhöhen sollte. Dies scheint aber mit den Versuchsbedingungen nicht gut vereinbar zu sein. Denn die Acidität, P_H, wurde nach Angabe des Indikators konstant gehalten, also gewissermassen für die Salzwirkung korrigiert. Ausserdem kommt die Abnahme von k_3 regelmässig auch bei alkalischer Reaktion, am Ende des Umsatzes vor, obgleich in geringerem Grade als bei saurer Reaktion, wie leicht aus den Tabellen zu ersehen ist. Noch deutlicher tritt dies in den unten

wiedergegebenen Versuchsdaten betreffs Verseifung von Propylpropionat hervor. Vielmehr ist wohl die stark herabsetzende Wirkung von 0,75 g Natriumbutyrat in 100 cc. (= 0,068 n. Lösung) in saurer Lösung ($P_H = 5{,}65$), wodurch die Verseifungsgeschwindigkeit auf etwa ein Zehntel erniedrigt wird, in folgender Weise verständlich. Bei saurer Reaktion $P_H = 5{,}2$ verwandelt sich die Lipase (nebst begleitenden Eiweissstoffen) in eine Fällung und wird völlig inaktiviert. Bei etwas geringerer Acidität ($P_H = 5{,}45$) geht dieselbe Inaktivierung vor sich, wie das mit der Zeit fortschreitende Sinken von k_3 zeigt — sogar k_1 sinkt allmählich, aber viel langsamer. Es ist ja bekannt, dass Salze im Allgemeinen die Ausfällung begünstigen, danach ist es verständlich, dass ein Zusatz von Natriumbutyrat bei relativ hoher Acidität die Ausflockung der Lipase beschleunigt. Die Flocken brauchen deshalb nicht sichtbar zu sein, sie können in kolloidaler Lösung verbleiben. In stark alkalischer Lösung ($P_H = 8{,}75$ in Hrn. KNAFFL-LENZ's Versuch) ist die Lösung stabil und der Salzzusatz hat nur einen geringen Einfluss; k_3 sinkt durch Zusatz von 0,75 gm Natriumbutyrat zu 100 cc. Lösung nur um etwa 5 Prozent (vgl. Tab. 5).

Bei Zusatz von verschiedenen Lipase-Mengen wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional dieser Menge wie Hrn. KNAFFL-LENZ's Tab. 6 zeigt. Die Abweichung von Proportionalität, wenn die Menge im Verhältniss 1 zu 1,5 bzw. 2 wechselt beträgt nur 2,3 bzw. 6 Prozent, was wohl innerhalb der Versuchsfehler fällt. Die Konzentration der Lipase wurde durch entsprechende Verdünnung konstant erhalten, dagegen wurde die Konzentration des Esters verändert. Da nun die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge nur von der Menge der anwesenden Lipase aber nicht von derjenigen des Substrats abhängig ist, muss man die genannte Proportionalität erwarten. Die andere Tabelle von Hrn. KNAFFL-LENZ (Tab. 7) stimmt dagegen, wie oben erwähnt, nicht mit den Erwartungen der Theorie. Zwar verhalten sich die Geschwindigkeiten bei den Lipase-Mengen 1 und 1,5 etwa wie 1 zu 1,5 (der Versuch giebt 1,42), dagegen ist die Abweichung vom theoretischen Wert bei Zusatz von 0,5 und 1 cc. Lipase sehr gross, indem die Geschwindigkeiten sich verhalten wie 1 zu 1,37 anstatt wie 1 zu 2, was von der Theorie verlangt wird. Hier liegt vermutlich ein zufälliges Versehen vor — jedenfalls wäre eine Nachprüfung höchst erwünscht.

Tab. 1. 100 cc. 0,045 n. Aethylbutyrat mit 0,6 cc. Leberlipase.

1. $P_H = 9{,}75$ $t = t_0$				2. $P_H = 9{,}2$ $t = t_0 - 2$		3. $P_H = 7{,}85$ $t = t_0 - 4$		4. $P_H = 5{,}65$ $t = t_0 + 2$		5. $P_H = 8{,}80$		
t_0	x	$k_1.10^3$	$k_3.10^2$	x	$k_3.10^2$	x	$k_3.10^2$	x	$k_3.10^2$	t	x	$k_3.10^2$
49	1,28	1,36	2,61	1,08	2,30	1,09	2,42	0,78	1,53	40	0,94	2,35
73	1,95	1,45	2,67	1,64	2,31	1,76	2,55	1,25	1,67	50	1,28	2,46
101	2,72	1,55	2,69	2,34	2,36	2,56	2,59	1,88	1,83	75	1,98	2,64
168	4,66	1,89	2,77	4,07	2,45	4,35	2,65	3,12	1,84	114	2,96	2,66
203	5,64	2,11	2,78	4,87	2,42	5,24	2,63	3,76	1,83	162	4,25	2,62
268	7,65	3,07	2,86	6,68	2,51	7,05	2,67	4,99	1,85	200	5,36	2,68
326	8,86	5,55	2,72	8,26	2,55	8,40	2,61	5,98	1,82	266	7,20	2,71
363	8,98	7,50	2,47	8,80	2,44	8,62	2,40	6,45	1,77	350	8,67	2,47
∞	9,00	—	—	9,00	—	8,90	—	8,90	—	410	8,91	2,17
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	450	8,91	1,98
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	∞	8,91	—

Tab. 2. 100 cc. n. Aethylbutyrat mit 1 cc. Lipase.

1. $P_H = 9{,}0$ $t = t_0$			2. $P_H = 8{,}75$ $t = t_0 - 2$		3. $P_H = 7{,}85$ $t = t_0 - 3$		4. $P_H = 5{,}45$ $t = t_0 - 5$		
t_0	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_1 . 10^3$	$k_3 . 10^2$
34	1,44	4,25	1,44	4,50	1,43	4,61	1,00	1,41	3,45
51	2,12	4,16	2,16	4,40	2,10	4,37	1,36	1,23	2,96
66	2,74	4,15	2,78	4,34	2,73	4,33	1,74	1,05	2,85
91	3,87	4,25	3,91	4,30	3,82	4,34	2,34	1,20	2,72
161	6,64	4,12	6,78	4,26	6,69	4,23	3,98	1,24	2,55
226	9,30	4,12	9,36	4,18	9,20	4,12	5,21	1,25	2,36
251	10,26	4,09	10,94	4,39	10,22	4,12	5,61	1,24	2,28
341	11,20	—	11,18	—	—	—	6,55	1,15	1,95
416	11,20	—	—	—	11,10	—	7,22	1,11	1,76
∞	11,20	—	11,18	—	11,15	—	11,10	—	—

Tab. 3 a. 100 cc. 0,027 n. Monobutyrinlösung

t_0	$P_H = 10{,}26$ $t = t_0$ 1 cc. Lipase		
	x	$k_1 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$
32	1,42	3,80	4,44
75	2,08	2,82	2,77
117	2,39	2,17	2,04
153	2,58	1,84	1,69
193	2,76	1,61	1,43
265	3,04	1,36	1,15
398	3,45	1,11	0,86
443	3,68	1,12	0,83
498	3,78	1,05	0,76
∞	5,40	—	—

Tab. 3 b. 100 cc. 0,0475 n. Aethylbutyratlösung

$P_H = 10{,}26$ 1 cc. Lipase $t = t_0 - 2$		$P_H = 8{,}8$ 1 cc. Lipase $t = t_0 - 5$	
x	$k_3 \cdot 10^3$	x	$k_3 \cdot 10^2$
1,60	5,33	1,38	5,11
3,80	5,21	3,46	4,94
5,98	5,20	5,46	4,87
7,88	5,23	7,01	4,74
9,32	4,88	8,84	4,20
9,36	3,56	9,30	2,84
9,50	2,40	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
9,50	—	9,50	—

Tab. 4. 100 cc. Aethylbutyrat, 1 ccm. Lipase.

t_0	$P_H = 10{,}25$				$P_H = 8{,}72$			
	ohne Salz $t = t_0$		+ 0,59 Na Salz $t = t_0 + 1$		ohne Salz $t = t_0 - 3$		+ 0,59 Na Salz $t = t_0 - 2$	
	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$	x	$k_3 \cdot 10^2$
20	0,95	4,75	0,96	4,57	—	—	—	—
33	1,60	4,85	1,58	4,65	1,36	4,53	1,35	4,35
48	2,37	4,94	2,34	4,78	2,06	4,58	2,04	4,43
66	3,29	4,99	3,20	4,78	2,92	4,64	2,86	4,47
107	5,24	4,90	5,18	4,80	4,74	4,56	4,71	4,49
153	7,36	4,81	7,26	4,71	6,62	4,41	6,65	4,40
173	8,21	4,75	8,10	4,66	7,25	4,27	7,26	4,24
∞	9,05	—	9,00	—	8,96	—	9,00	—

Tab. 5. 100 cc. Aethylbutyrat mit 1 cc Lipase.

t_0	$P_H = 8{,}73$ ohne Salz $t = t_0$		$P_H = 8{,}73$ +0,759 Na Salz $t = t_0 + 3$		$P_H = 5{,}65$ ohne Salz $t = t_0 - 4$		$P_H = 5{,}65$ +0,759 Na Salz $t = t_0 - 3$	
	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$
22	1,13	5,14	1,17	4,68	0,62	3,45	—	—
49	2,45	5,00	2,45	4,71	1,51	3,36	—	—
91	4,46	4,90	4,40	4,68	2,76	3,17	0,24	0,273
132	6,29	4,77	6,20	4,59	3,68	2,87	0,43	0,333
161	7,70	4,78	7,62	4,65	4,33	2,76	0,49	0,310
215	9,40	4,37	9,13	4,19	5,00	2,37	0,70	0,330
272	9,62	3,54	9,28	3,37	5,68	2,12	0,95	0,353
330	9,66	2,93	9,37	2,81	6,39	1,96	1,20	0,367
∞	9,80	—	9,78	—	9,68	—	9,67	—

Tab. 6. Aethylbutyrat $P_H = 8{,}65$.

t	50 cc. 0 0406 n. Ester 1 cc. Lipase		75 cc. 0,0304 n. Ester 1,5 cc. Lipase		100 cc. 0,0203 n. Ester 2 cc. Lipase	
	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$
17	0,87	5,12	1,23	7,24	1,70	10,00
29	1,37	4,72	2,15	7,41	3,00	10,34
43	2,01	4,67	3,21	7,47	4,45	10,35
58	2,68	4,62	4,37	7,53	5,98	10,31
78	3,63	4,65	5,78	7,41	7,56	9,69
92	4,22	4,59	6,71	7,29	8,02	8,72
128	5,59	4,37	8,02	6,27	—	—
152	6,62	4,36	—	—	—	—
175	7,47	4,27	—	—	—	—
∞	8,12	—	8,12	—	8,12	—

Tab. 7. 50 cc. Aethylbutyrat 0,0247 n. $P_H' = 8{,}65$.

t	0,5 cc. Lipase		1 cc. Lipase		1,5 cc. Lipase	
	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$	x	$k_3 . 10^2$
13	0,59	4,54	0,75	5,77	1,02	7,85
23	0,96	4,17	1,37	5,96	1,78	7,74
31	1,27	4,10	1,72	5,55	2,42	7,80
42	1,71	4,07	2,34	5,57	3,29	7,83
51	2,07	4,06	2,86	5,61	4,00	7,84
62	2,50	4,03	3,46	5,58	4,77	7,69
73	2,94	4,03	3,99	5,47	4,92	6,74
82	3,28	4,00	4,40	5,37	—	—
96	3,78	3,94	4,82	5,04	—	—
121	4,62	3,82	4,89	4,94	—	—
∞	4,94	—	4,94	—	4,94	—

2. Versuche mit Propylpropionat.

Prof. KNAFFL-LENZ hat einige Versuchsreihen mit Propylpropionat in Wien angestellt[1], welche in genau derselben Weise wie die oben wiedergegebenen ausgeführt wurden, die Temperatur war jedoch in diesen Fällen 20°. Der Indikator war hier stets Phenolphtaleïn und $P_H = 8{,}65$. Die zugesetzte Menge der Indikatorlösung war 1 cc. in 100 cc. Esterlösung. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen, die von Hrn. KNAFFL-LENZ mit N:o 11, 12 und 13 bezeichnet sind, wiedergegeben.

[1] Die Beobachtungsdaten finden sich in Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie Bd. 97, S. 259—261 1923.

Tab. 11. 100 cc. 0,0182 n. Propylpropionat.

t Min.	1. 1,5 cc. Lipase			2. 6 cc. Lipase			3. 12 cc. Lipase		
	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^3$	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^3$	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^3$
10	0,48	313	(480)	1,12	769	112	1,57	1140	157
16	0,70	290	438	1,72	778	108	2,36	1157	148
18	—	—	—	2,03	841	113	3,00	1404	167
20	0,83	278	415	2,24	852	112	3,29	1436	164
24	0,98	276	408	2,73	911	114	3,93	1561	164
28	—	—	—	3,15	946	113	4,65	1779	167
32	1,23	266	384	3,52	977	110	5,15	1922	161
34	1,27	240	374	3,64	958	107	5,36	1988	158
36	1,31	253	364	3,82	973	106	5,58	2072	155
39	1,46	266	374	4,04	981	103	5,77	2102	148
43	1,55	257	338	4,42	1033	103	6,10	2296	142
45	1,63	260	362	4,53	1031	101	6,28	2481	139
50	1,79	261	358	4,92	1084	98	6,54	2835	131
61	2,07	214	339	5,59	1183	92	6,75	—	111
73	2,42	212	331	6,11	1288	84			
78	2,62	240	336	6,34	1398	81			
83	2,74	253	330	6,44	1393	77			
105	3,25	209	310						
130	3,80	213	292						
144	4,13	241	287						
170	4,50	270	265						
200	4,92	271	246						
∞	6,90			6,90			6,80		

Tab. 12. 100 cc. 0,00535 n. Propylpropionat.

t Min.	1. 0,5 cc. Lipase			2. 2,5 cc. Lipase			3. 5 cc. Lipase		
	x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^4$	x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$	x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$
4	0,19	102	475	0,44	251	110	0,95	614	237
5	—	—	—	0,51	238	102	1,11	610	222
7	0,24	74	343	0,70	247	100	1,45	639	207
8	0,26	71	325	0,83	268	104	1,65	753	206
10	0,32	71	320	0,97	264	97	1,85	798	185
12	0,40	77	333	1,13	274	94	1,99	852	166
14	0,45	71	321	1,30	292	93	2,09	929	149
15	0,48	74	320	1,40	310	93	2,13	998	142
20	0,60	72	300	1,70	347	85			
24	0,68	70	283	1,85	350	77			
29	0,80	71	276	2,00	415	69			
37	0,93	67	251	2,09	547	57			
51	1,15	66	226	2,10	—	41			
64	1,32	66	207	2,12	—	33			
96	1,59	62	166	2,13	—	22			
122	1,77	63	145						
133	1,84	65	138						
144	1,91	68	133						
∞	2,13			2,13			2,20		

Tab. 13. In 1 100 cc. 0,012 n. Propylpropionat.
In 2 und 3 100 cc. 0,024 n. »

t Min.	1. 0,5 cc. Lipase			2. 1 cc. Lipase			3. 10 cc. Lipase		
	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^4$	x	$k_1 . 10^5$	$k_3 . 10^4$	x	$k_1 . 10^4$	$k_3 . 10^3$
9	0,14	168	155	0,24	143	267	1,51	100	168
13	0,18	150	138	0,36	151	277	2,24	108	172
16	0,22	150	138	0,42	144	263	2,67	108	167
19	0,25	150	132	0,49	137	258	3,08	109	162
23	0,29	138	126	0,59	142	257	3,73	116	162
26	0,31	132	119	0,64	137	246	4,20	121	162
33	0,39	131	118	0,81	138	245	5,31	139	161
38	0,44	130	116	0,90	134	237	6,02	154	153
43	0,48	126	112	0,95	125	221	6,58	167	153
49	0,54	125	110	1,10	128	224	7,25	195	148
53	0,57	123	107	1,16	126	219	7,57	217	143
62	0,65	121	105	1,32	124	213	7,91	247	128
81	0,82	121	101	1,62	119	200	8,06	244	100
107	1,09	126	102	2,17	129	203	8,10	207	76
127	1,28	128	101	2,47	123	195			
154	1,55	134	100	2,86	122	186			
205	2,02	144	99	3,65	125	178			
219	2,17	150	99	3,92	130	179			
∞	4,09			8,16			8,16		

Die Resultate dieser Versuche sind recht lehrreich. Bei den Versuchen mit Aethylbutyrat haben alle Zahlenreihen eine angenäherte Konstanz von k_3, dagegen ein stetiges Wachsen von k_1 mit der Zeit angegeben. Die einzige Ausnahme bietet der Versuch Tab. 2,4, bei welchem k_3 stark abnimmt, während k_1, wenn man von dem ersten Wert absieht, fast konstant bleibt. Übrigens möge es bemerkt werden, dass der erste k_3-Wert in allen den Versuchsreihen der Tab. 2 zu hoch liegen, während das Umgekehrte für die Versuchsreihen in Tab. 1 eintrifft. Dies deutet darauf hin, dass die Versuchsumstände in den beiden Fällen nicht ganz gleich sind. Vermutlich war die Temperatur etwas zu hoch bei dem Anfang der Versuchsreihen in Tab. 2, etwas zu niedrig dagegen beim Anfang der Versuchsreihen in Tab. 1 oder lag eine Fehlerbestimmung der Anfangszeit (0) vor. Dies veranlasst eine allmähliche Zunahme von k_3 mit der Zeit in Tab. 1, eine entsprechende Abnahme in Tab. 2. Wie gross dieser Einfluss ist, kann man ersehen wenn man die Zeit gleich 0 für die erste Messung setzt. Ich wähle die beiden extremen Fälle Tab. 1, N:o 4 und Tab. 2, N:o 4 aus. Sie geben folgende Resultate.

Tab. 14.

Tab. 1. N:o 4. $P_H = 5{,}65$			
t	x	$k_1 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^3$
24	0,47	9,8	19,6
39	0,78	10,2	20,0
52	1,10	11,0	21,2
82	1,64	10,8	20,0
119	2,34	11,1	19,7
134	2,60	11,2	19,4
154	2,98	11,5	19,4
219	4,21	12,3	19,2
229	4,46	13,2	19,5
239	4,60	13,2	19,2
254	4,92	13,8	19,4
277	5,20	13,8	18,8
294	5,54	14,3	18,8
314	5,67	14,0	18,1
∞	8,90		

Tab. 15.

Tab. 2. N:o 4. $P_H = 5{,}45$			
t	x	$k_1 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
17	0,36	0,92	2,12
32	0,74	1,03	2,31
57	1,34	1,11	2,35
83	1,75	1,00	2,16
127	2,98	1,20	2,35
192	4,21	1,22	2,19
205	4,22	1,15	2,06
217	4,61	1,22	2,13
307	5,55	1,13	1,81
382	6,22	1,11	1,63
∞	10,10		

Wie aus dieser Umrechnung hervorgeht, werden die Resultate regelmässiger, wenn man das erste Zeitintervall, zwischen der Mischungszeit und der ersten Ablesung ansschliesst. Im Versuch Tab. 2, N:o 4 steigt sogar k_1 kontinuierlich bis zu $t = 192$ (oder selbst $t = 217$, da offenbar die Messung bei $t = 205$ durch einen recht grossen Versuchsfehler verunstaltet ist) und k_3 bleibt im selben Intervall fast konstant. Am Ende tritt ja, wie normal, ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Der Versuch in Tab. 1, N:o 4 verhält sich bis zum Ende ($t = 294$) ganz normal, k_1 steigt mit der Zeit, k_3 ist fast konstant.

In den Tabellen 11—13 finden wir dagegen, auch bei recht hoher Alkalinität, zahlreiche Beispiele, die zeigen dass k_3 regelmässig abnimmt, während k_1 fast konstant bleibt (Tab. 11 N:o 1, Tab. 12 N:o 1, Tab. 13 N:o 1), fällt (Tab. 13, N:o 2) oder wie gewöhnlich steigt (Tab. 11 N:o 2, Tab. 12 N:o 2 und 3). In den übrigen zwei Fällen (Tab. 11 N:o 3 und Tab. 13 N:o 3) ist k_3 fast konstant bis der Ester nahezu (bis auf 15 Proz.) verbraucht ist, was natürlich mit einer starken zeitlichen Zunahme von k_1 verbunden ist. In diesen beidén letzten Fällen ist die Reaktion bis auf 15 Proz. in relativ sehr kurzer Zeit — nämlich 37 bzw. 46 Minuten — abgelaufen. Eigentümlicher Weise trifft diese Konstanz von k_3 nicht in Tab. 12 N:o 3 hervor, welche in 10 Minuten ebensoweit vorgeschritten ist. Die Versuchsfehler sind aber da relativ gross, weil die Zeiten so kurz sind. Wenn man die erste Zeit, als unsicher bestimmt, nicht mit in Rechnung nimmt, erhält man für $k_3 . 10^3$ folgende Werte 160, 167, 175 und 150, welche als konstant angesehen werden können — bei der letzterwähnten Bestimmung sind nur 15,5 Prozent des Substrats zurück. Dieser Umstand dass k_3 konstant bleibt, sobald die Reaktion schnell genug abläuft, aber bei langsamerem Verlauf sinkt, deutet darauf hin, dass das Enzym mit der Zeit geschwächt wird. Man könnte es wohl denn eigentümlich finden, dass in dem Tabellen 1 bis 7 k_3 in allen Fällen innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt (Tab. 2 N:o 4 ausgenommen), obgleich die Zeit der Zersetzung bis zu 85 Prozent über 100 Minuten, in einem Fall (Tab. 1, N:o 2) über 300 Minuten beträgt. Die einzige mögliche Erklärung ist die, dass die Verbindung des Enzyms mit Aethylbutyrat viel langsamer sich zersetzt als die entsprechende Verbindung mit Propylpropionat. Bei dem grossen Überschuss von Ester verbindet sich das Enzym fast vollkommen mit diesem und diese

Verbindung zerfällt teils so dass Säure und Alkohol frei werden, teils so dass das Enzym sich in einen unwirksamen Körper umwandelt.

In den Tabellen 11 bis 13 haben wir mehrere Beispiele wie eine Änderung der Konzentration des Enzyms auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkt. Man sollte erwarten, dass der Umsatz der Enzymmenge proportional wäre. Nach Tab. 11 verhalten sich die pro Minute umgesetzten Mengen etwa wie 32 : 110 : 160 = 1 : 3,45: 5, während die zugesetzten Lipasemengen sich wie 1 : 4 : 8 verhalten. In Tab. 12 verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten wie 32 : 105 : 210 = 1 : 3,3 : 6,6 und die Enzymmengen wie 1 : 5 : 10, in Tab. 13 N:o 2 und 3 sind die Verhältnisse wie 250 : 1660 = 1 : 6,64 für die Reaktionsgeschwindigkeit und wie 1 : 10 für die Lipasemenge. Die umgesetzte Menge wächst demnach immer weniger schnell als die Enzym-Menge. Leider kann man keinen Schluss über den Einfluss der Konzentration des Esters aussagen, da offenbar die verschiedenen Versuchsreihen nicht mit einander vergleichbare Resultate ergeben. Erwähnenswert scheint es, dass in Tab. 13 N:o 1 und 2 die Reaktionsgeschwindigkeiten sich nahezu wie 1 zu 2 verhalten. In diesem Fall sind die Konzentrationen sowohl der Lipase als auch des Esters in N:o 2 doppelt so gross als in N:o 1. Die Verdopplung der Lipasemenge dürfte schon die beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erklärlich machen, also wäre die Konzentration des Esters ohne Einfluss, was ja nach KNAFFL-LENZ's Tabelle 6 auch für Aethylbutyrat zutrifft.

Nach diesen Befunden erscheinen die Daten in der Tab. 7 recht zweifelhaft. Herr KNAFFL schliesst aus denselben dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verseifung von Aethylbutyrat der Enzymkonzentration annähernd proportional ist. Die Konzentrationen der Lipase verhalten sich wie 1 : 2 : 3; die Reaktionsgeschwindigkeiten dagegen wie 1 : 1,34 : 1,86, was ja recht viel von 1 : 2 : 3 abweicht. Es stimmt viel besser mit dem Verhältnis der Quadratwurzel aus 1 : 2 : 3, nämlich 1 : 1,41 : 1,73. Es scheinen aber die Versuchsfehler bei diesen Versuchen durch unbekannte Umstände all zu gross zu sein, als dass man genaue Schlüsse aus ihnen ziehen könnte. Das was für die Versuche in Tab. 7 und diejenigen der Tab. 11—13 gemeinsam ist, ist der Umstand, dass die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als der Lipasekonzentration proportional zunimmt. Die diesbezüglichen Versuche betreffs des Propylpropionats sind viel umfassender als diejenigen mit Aethylbutyrat (vgl. S. 6).

Dass übrigens die in einer gegebenen Zeit umgesetzte Menge innerhalb gewisser Grenzen von der Konzentration des Substrats unabhängig und der Lipase-Konzentration genau proportional ist, hat GEORGE PEIRCE in einer ausgezeichneten Arbeit gezeigt. Er untersuchte die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einwirkung von Lipase aus Schweineleber auf Aethylbutyrat bei 37° C. Er fand dass, wenn das Substrat eine Konzentration zwischen $^1/_{23}$ normal und $^1/_{200}$ normal besitzt, die umgesetzte Menge, bei derselben Konzentration der Lipase, innerhalb der Versuchsfehler von der Konzentration des Substrates unabhängig ist. Bei Konzentrationen des Substrats, die unter 0,005 n. liegen, treten Abweichungen hervor so dass die Reaktionsgeschwindigkeit geringer wird — bei 0,0005 n. ist die Abweichung etwa 20 Prozent. Dies stimmt ganz gut mit Hrn. KNAFFL-LENZ's Angaben. Er hat etwa 0,05 normale Lösungen von Aethylbutyrat untersucht und gefunden, dass Abweichungen von der Proportionalität zwischen umgesetzter Menge und Reaktionszeit hervortreten, sobald der Ester bis auf 10 Prozent verbraucht ist, d. h. sobald die Konzentration unter 0,005 normal gesunken ist. Ähnliches gilt für das Propylpropionat, wobei jedoch der allmächliche Zerfall des Enzyms die Abweichung vergrössert.

Weiter hat PEIRCE gezeigt, dass Proportionalität zwischen Enzym-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit herrscht; die Konzentration des Enzyms wurde im Verhältnis 1 zu 5 variiert.

Es ist also kein Grund zu bezweifeln, dass die Forderungen der Theorie in diesem Fall erfüllt sind, obgleich die Ziffern von Hrn. KNAFFL nicht unbedeutende Abweichungen davon zeigen.

3. Versuche mit Mono- und Tri-Butyrin.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind von Prof. KNAFFL in seinen Tabellen 3 a, 8, 9 und 10 wiedergegeben. Die Verhältnisse bei diesen Reaktionen scheinen so kompliciert, dass Hr. KNAFFL von allen Berechnungen Abstand genommen hat — in dem Arch. f. exp. Pathologie hat er k_1 berechnet, das gar nicht konstant ausfällt. Er bemerkt nur dass das Optimum bei etwa $P_H = 9{,}7$ liegt anstatt bei 8,6 für Aethylbutyrat. In Tab. 9 und 10 hat er fast dieselbe Menge Tributyrin — 100 cc. 0,0115 bzw. 0,0135 n. Lösung — durch Lipasemengen verseifen lassen,

[1] GEORGE PEIRCE: J. Am. Ch. Soc. 32, 1517, 1910.

die im Verhältnis 1 zu 2 stehen. Da nun nach der Theorie, und teilweise nach der Erfahrung betreffs der Einwirkung von Leberlipase auf Aethylbutyrat, Proportionalität zwischen Lipasekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit besteht, ist es natürlich auch diese Regelmässigkeit für den Fall der Butyrine nachzuforschen. Dies habe ich in der Weise ausgeführt, dass ich nachgesehen habe, ob die doppelte Konzentration der Lipase in 200 — oder allgemein a — Minuten ebenso viel Tributyrin hydrolysiert wie die einfache Konzentration in 400 — oder allgemein 2 a — Minuten. Die folgende Tabelle giebt das Resultat.

Tab. 16.

t	A			B			C			D		
	10,1	9,1	Diff.	10,2	9,2	Diff.	10,3	9,3	Diff.	10,4	9,4	Diff.
10	9,9	18,6	+ 8,7	14,9	24,7	+ 9,8	8,6	13,0	+ 4,4	6,2	11,2	+ 5,0
30	29,2	40,2	+11,0	34,6	50,8	+16,2	22,5	29,5	+ 7,0	18,6	25,0	+ 6,4
50	41,9	49,2	+ 7,3	49,9	59,0	+ 9,1	31.6	38,3	+ 6,7	28,2	31,7	+ 3,5
70	51,8	53,7	+ 1,9	58,0	63,4	+ 5,4	39,5	42,5	+ 3,0	35,7	36,0	+ 0,3
100	57,3	58.4	+ 1,1	64,4	68,1	+ 3,7	47,3	46,3	— 1,0	44,5	40,0	— 4,5
150	63,2	63,8	+ 0,6	71,4	74.2	+ 2,8	52,6	50,9	— 1,7	50,8	43,5	— 7,3
200	67,2	68,5	+ 1,3	76,4	77,9	+ 1,5	56,8	54,3	— 2,5	53,7	46,8	— 6,9
300	74,2	75,2	+ 1,0	83,9	83,3	— 0,6	61,1	59,1	— 2,0	59,6	52,0	— 7,6
400	79,1	80,5	+ 1,4	89,2	87,0	— 2,2	63,8	62,6	— 1,2	62,0	55,8	— 6,2
500	82,6	84,0	+ 1,4	92,9	88,2	— 4,7	66,4	65,7	— 0,7	65,6	59,8	— 5,8
700	88,8	89,8	+ 1,0	96,3	90,1	— 5,8	71,6	71,3	— 0,3	69,4	67,4	— 2,0

Die Ziffer 10,1 giebt an dass die entsprechende Kolumne KNAFFL-LENZ's Tabelle 10 N:o 1 entnommen ist. Die Kolumnen, welche mit 9 überschrieben sind, stammen von Tab. 9 her. Die Zeiten für diese Kolumnen sind doppelt so gross wie die unter t tabellierten. Man sollte demnach erwarten, dass die nebeneinander stehenden Ziffern unter 10,1 und 9,1, welche die umgesetzte Menge des Tributyrins in Prozent angeben, einander gleich wären, da sie demselben P_H (10,26) entsprechen. Ebenso für die Ziffern unter 10,2 und 9,2 u. s. w. die dem P_H-Wert 9,73 u. s. w. (8,80 bzw. 8,25) entsprechen. Dies trifft nun für die Werte unter 10,1 und 9,1 zu, sobald t 50 überschreitet. Bei einem Wert von $t < 50$ dagegen sind die Abweichungen sehr

gross und immer so, dass der Wert der Tabelle 9 denjenigen der Tabelle 10 übertrifft. Im Anfang ist sogar der Wert unter 9,1 fast doppelt so gross als derjenige unter 10,1, d. h. die Anfangsgeschwindigkeit ist nahezu dieselbe wenn man 1 cc. Lipase oder 2 cc. davon zusetzt. Am Ende der Reaktion (von $t = 100$ an) haben 2 cc. den doppelten Effekt im Vergleich mit 1 cc. Lipase. Die positive Differenz im Anfang der Reaktion erreicht also ein Maximum, denn für $t = 0$ ist sie natürlicherweise Null. Dieses Maximum trifft in den vier Fällen etwa bei $t = 30$ ein.

Dies gilt für die Abteilung A der Tabelle, bei welcher ($P_H = 10{,}26$) alle Abweichungen positiv sind d. h. der Umsatz bei einer gegeben Zeit grösser ist bei halber Lipase-Menge als man aus den Daten für ganze Lipase-Menge berechnet. In den Abteilungen B, C und D (bei $P_H = 9{,}73$, $8{,}80$ und $8{,}25$ resp.) sind die Differenzen am Anfang der Tabelle positiv, am Ende dagegen negativ. Der Umschlag tritt um so früher ein (bei um so niedrigerem t) je geringer P_H ist, und der negative Wert der Differenz erreicht ganz beträchtliche Werte, so dass Versuchsfehler keineswegs für sie verantwortlich gemacht werden können. Es sieht demnach so aus, als ob die verdünntere Enzymlösung (oder richtiger Lösung der Enzym-Substrat-Verbindung) sich schneller mit der Zeit zersetzt als die konzentriertere, und dies um so mehr je weniger basisch die Lösung ist, so dass bei $P_H = 10{,}26$ der Unterschied fast gleich Null kommt. Dies geht auch aus den folgenden Tabellen hervor.

Um zu erfahren, welche Regelmässigkeiten in der zeitlichen Abnahme des Zerfalls von der Verbindung Enzym-Substrat aus den Beobachtungsdaten hervorgehen, habe ich die folgenden Tabellen zusammengestellt. Dieser Zerfall ist, wie aus den Tabellen hervorgeht, und was ja *a priori* zu erwarten ist, monomolekulär. Die Tabellen enthalten in der ersten Kolumne die Zeit (t) der Einwirkung des Enzyms, in der zweiten die bei dieser Zeit erfolgte durch Interpolation ermittelte Zersetzung (x) in Prozent der zugesetzten Butyrinmenge (a) und in der dritten die Abnahme $\Delta x : \Delta t$ zwischen zwei nacheinanderfolgenden Zeiten. $\Delta x : \Delta t$ ist nämlich, nach den Erfahrungen über die Zersetzung der Ester, der wirksamen Enzymmenge direkt proportional, und es giebt wohl keinen Anlass zu bezweifeln, dass dieses Gesetz auch für die Butyrine gilt. In den Tabellen ist für $\Delta x : \Delta t$ sein Grenzwert $dx : dt$ bei äussert kurzem Δt geschrieben.

Tab. 17 0,0089 normale Monobutyrin-Lösung mit 1 cc. Lipase pr. 101 cc. Lösung.

t	$P_H = 10{,}36$		$P_H = 10{,}26$		$P_H = 9{,}73$		$P_H = 8{,}81$		$P_H = 7{,}87$		$P_H = 5{,}65$	
	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt
20	—	—	—	0,65	13,9	0,695	9,8	0,49	8,3	0,415	7,0	0,35
30	25,9	0,86	17,0	0,40	18,5	0,46	13,3	0,35	11,3	0,30	8,9	0,19
50	33,1	0,36	23,3	0,315	27,0	0,425	18,9	0,28	16,3	0,25	13,1	0,21
70	37,6	0,225	27,9	0,23	31,9	0,245	23,0	0,205	20,4	0,205	16,7	0,18
100	42,0	0,147	33,3	0,18	37,6	0,19	27,2	0,14	24,1	0,123	20,4	0,123
150	47,4	0,108	42,4	0,182	46,5	0,178	33,3	0,122	29,1	0,100	25,4	0,100
200	51,5	0,102	46,2	0,095	54,1	0,152	36,7	0,068	32,0	0,058	28,0	0,052
250	55,5	0,080	51,9		60,7	0,132	40,0	0,066	33,9	0,038	30,0	0,040
300	58,3	0,056	56,5	0,092	65,9	0,104	43,0	0,060	35,8	0,038	32,0	0,040
400	64,1	0,058	64,8	0,093	73,5	0,076	48,5	0,055	39,3	0,035	35,6	0,036
500	70,0	0,059	70,0	0,052	79,5	0,060	53,3	0,048	41,1	0,018	37,5	0,019
600	—	—	74,4	0,044	84,6	0,051	57,8	0,045	42,8	0,017	39,3	0,018
700	—	—	77,8	0,034	88,9	0,043	61,1	0,033	44,4	0,016	40,8	0,015

Tab. 18 0,0114 normale Tributyrin-Lösung mit 0,5 cc. Lipase pr 100,5 cc. Lösung.

t	$P_H = 10{,}26$		$P_H = 9{,}73$		$P_H = 8{,}80$		$P_H = 8{,}22$		$P_H = 7{,}14$		$P_H = 5{,}65$	
	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt
20	18,6	0,93	24,9	1,25	13,0	0,65	11,2	0,56	5,8	0,29	1,9	0,095
30	26,8	0,82	35,1	1,02	18,3	0,53	16,0	0,48	8,4	0,26	2,6	0,090
50	36,8	0,50	47,2	0,605	26,2	0,395	22,2	0,31	12,8	0,23	4,6	
70	43,5	0,335	53,7	0,325	32,6	0,320	27,6	0,27	15,7	0,145	6,1	0,075
100	49,2	0,19	59,0	0,171	38,3	0,190	31,9	0,123	19,1	0,113	7,6	0,045
150	54,9	0,114	64,5	0,110	43,5	0,104	37,0	0,102	22,6	0,070	9,9	
200	58,4	0,07	68,1	0,072	46,3	0,056	40,0	0,060	25,7	0,062	13,2	0,037
300	63,6	0,054	74,2	0,061	50,9	0,046	43,5	0,035	29,7	0,040	15,4	
500	72,8	0,045	81,3	0,036	57,2	0,032	50,0	0,033	34,8	0,026	21,5	0,031
800	80,5	0,026	87,0	0,019	62,6	0,018	55,8	0,019	38,7	0,013	23,9	0,012
1200	87,2	0,017	89,1	0,004	68,8	0,016	63,8	0,020	43,2	0,011	30,2	
1600	92,3	0,013	91,0	0,004	73,9	0,013	71,0	0,018	47,3	0,010	34,1	0,010
2200	97,7	0,009	92,4	0,002	80,4	0,011	77,5	0,011	50,7	0,006	37,7	0,006
2800	99,7	0,003	94,2	0,003	85,5	0,009	81,2	0,006	53,6	0,005	40,9	0,005

Tab. 19 0,0134 normale Tributyrin-Lösung mit 1 cc. Lipase pr. 100 cc. Lösung.

t	$P_H = 10{,}26$		$P_H = 9{,}73$		$P_H = 8{,}80$		$P_H = 8{,}25$		$P_H = 7{,}89$	
	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt	x	dx:dt
20	19,7	0,985	25,3	1,265	14,9	0,745	12,4	0,620	11,1	0,555
30	29,2	0,95	34,6	0,930	22,5	0,760	18,6	0,580	16,6	0,550
50	41,9	0,635	49,9	0,765	31,6	0,455	28,2	0,460	26,4	0,490
70	51,8	0,495	58,0	0,405	39,5	0,395	35,7	0,375	33,1	0,335
100	57,3	0,183	64,4	0,213	47,3	0,260	44,5	0,293	41,6	0,283
130	61,0	0,123	69,7	0,177	51,2	0,130	49,1	0,153	45,9	0,143
160	64,2	0,107	72,2	0,101	53,3	0,080	51,2	0,070	49,0	0,103
200	67,2	0,080	76,8		56,8		53,7	0,067	51,7	0,068
250	69,2	0,07	81,7	0,098	59,3	0,050	57,1		54,8	0,062
300	74,2		83,9	0,055	61,1	0,038	59,6	0,050	57,3	0,050
350	77,4	0,064	87,2		63,0	0,027	60,8	0,024	58,9	0,032
400	79,1	0,034	89,2	0,040	63,8		62,0	0,024	60,3	0,028
500	82,6	0,035	92,9	0,037	66,4	0,026	65,6	0,025	62,8	0,025
600	86,3	0,031	95,1	0,022	69,1	0,027	67,0		63,8	0,025
700	88,8		96,3	0,012	71,6	0,025	69,4	0,024	65,3	

Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen, besonders im Anfang, schnell mit zunehmender Reaktionszeit ab, viel schneller als in den vorhin behandelten Fällen. Man kann aus diesen Ziffern berechnen, wie lange Zeit T es vergehen müsste, damit die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Menge Enzym auf die Hälfte sinken würde. Wenn man mit den ersten Ziffern für dx:dt, welche für die mittlere Zeit $t = 10$ gelten, die Werte von dx:dt für das Intervall 70—100, d. h. t im Mittel gleich 85, vergleicht, so findet man für die Halbwertzeit (T) bei 30° C.

bei Monobutyrin ($P_H = 10{,}26$); $T = 40{,}5$ Minuten
» ($P_H = 8{,}81$); $T = 41{,}6$ »
» ($P_H = 5{,}65$); $T = 49{,}8$ »

bei Tributyrin (Tab. 19) ($P_H = 10{,}26$); $T = 30{,}9$ Minuten
» » ($P_H = 8{,}22$); $T = 69{,}4$ »
» (Tab. 20) ($P_H = 10{,}26$); $T = 32{,}7$ »
» » ($P_H = 7{,}89$); $T = 134{,}5$ »

Wie hieraus ersichtlich, ist die Halbwertzeit für die Monobutyrinverbindung mit Lipase innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von dem Wert von P_H, dagegen ändert sich diese Zeit für die Tributyrinverbindung sehr stark mit P_H, und zwar so dass sie mit abnehmender Basicität steigt. Aus den Tabellen 18—20 ist es auch deutlich dass die Halbwertzeit im allgemeinen stetig zunimmt mit steigender Reaktionszeit. Es giebt sogar, wie ersichtlich, recht viele Beispiele, dass am Ende der Reaktion $dx : dt$ fast konstant oder innerhalb der Versuchsfehler konstant wird, so dass T am Ende der Reaktion sehr hohe Werte annimmt.

Es hat ein gewisses Interesse nachzusehen, wie gross nach einer ähnlichen Rechnung die Halbwertzeiten für die Enzymverbindungen mit Aethylbutyrat oder Propylpropionat ausfallen, weshalb ich dieselben ebenfalls berechnet habe. Für Aethylbutyrat sind die Werte Hrn. KNAFFL's Tab. 2 entnommen und zwar ist zum ersten Intervall die Zeit $\Delta t_1 = 66—34$ und zum zweiten $\Delta t_2 = 191—161$ genommen. In dieser Weise wurde gefunden

für Aethylbutyrat bei 30° ($P_H = 9{,}0$); T = 856 Minuten
» » ($P_H = 8{,}95$); T = 2990 »
» » ($P_H = 7{,}85$); T = 586 »

Die Halbwertzeit ist so gross, dass ein unbedeutender Versuchsfehler wie im zweiten Fall T enorm in die Höhe treiben kann. Eine Änderung von T mit P_H ist deshalb hier nicht möglich nachzuweisen.

Für Propylpropionat liegen keine Beobachtungen vor bei anderen P_H-Werten als $P_H = 8{,}65$. Ich habe drei Werte aus der Tabelle 11 berechnet, und zwar sind die Zeitintervalle $\Delta t_1 = 16—10$ und $\Delta t_2 = 50—36$. Ich erhielt folgende Werte:

für Propylpropionat bei 20° (mit 1,5 cc. Lipase); T = 77,4
» » (mit 6 cc. »); T = 55,2
» » (mit 12 cc. »); T = 61,8.

Diese drei Halbwertzeiten sind innerhalb der Versuchsfehler als gleich anzusehen, und der Mittelwert T = 64,6 dürfte innerhalb 10 Proz. richtig sein. Diese Unveränderlichkeit deutet auf einen monomolekulären Reaktionsverlauf beim Zerfall.

Aus diesen Daten ist es ersichtlich, dass die Propylpropionat-Enzym-Verbindung ebenso schnell zerfällt unter Inaktivierung

des Enzyms wie die Tributyrinverbindung bei $P_H \leq 8{,}22$. Dass dieser schnelle Zerfall nicht so deutlich bei der Propylpropionatverbindung wie bei dem Tributyrin hervortritt, beruht darauf, dass die Reaktionszeit des Propionats bei weitem nicht so lang ist wie diejenige des Butyrins. Bei Aethylbutyrat ist die Halbwertzeit so bedeutend, dass der Zerfall sich nicht deutlich bemerkbar macht, bevor die Reaktion fast abgelaufen ist. Dann sind aber die Bestimmungen recht ungenau und es scheint natürlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit so wie so abfällt, wenn das Substrat fast verbraucht ist. Es ist auch zu betonen, dass das Substrat auf die Zerfallsgeschwindigkeit einwirkt, was ja nach dem geschilderten Gang der Zersetzung nicht sonderbar vorfällt.

Bei dem Studium des Wertes dx:dt in den Tabellen 18—20 fällt es auf, dass dieser Wert sich fast sprungweise ändert bei gewissen Zeiten. Solche Zeiten sind in Tabelle 18: 25, 60, 85, 225 und 450 Minuten, in der Tabelle 19: 60, 85, 175 und 650 Minuten und in Tabelle 20: 60, 115, 145, 275 und 375 Minuten. Dieser Umstand führt natürlich zur Annahme, dass die Lipase, welche bei diesen Versuchen benutzt wurde, eine Mischung ist von verschiedenen Lipasen. Die Regel dass die Reaktionsgeschwindigkeit k_3 unabhängig ist von dem Vorschreiten der Reaktion kann nur so gedeutet werden, dass die Lipase mit dem Substrat fast vollkommen gebunden ist, so lange dies in grossen Überschuss vorkommt, und dass diese Verbindung monomolekulär zerfällt. Da aber dieser Überschuss wohl fast bis zum Ende der Reaktion vorherrscht, so bleibt die Verbindung Lipase-Substrat unvermindert während der Reaktion, wenn man von dem spontanen Zerfall der Lipase absieht. Dieser Zerfall geschieht natürlicher Weise bei der Zersetzung der genannten Verbindung, wobei ebenfalls der Ester in Alkohol und Säure sich spaltet. Hieraus ist es verständlich, dass gerade die Teile der Lipase am schnellsten zersetzt werden, welche die stärkste hydrolytische Wirkung ausüben. Allmählich bleiben schwächere Lipasen übrig, die stärkeren verschwinden relativ schnell. Am Ende der Reaktion sind nur die schwächsten Lipasen zurück, und einige der Versuchsreihen scheinen anzudeuten, dass dieser letzte Teil ziemlich einheitlich ist, indem dx:dt in den Schlussbeobachtungen bei diesen Reihen innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass auch bei den Buty-

rinen, wo dx : dt so ausserordentlich schnell mit steigender Versuchszeit abfällt, dies nur eine Folge davon ist, dass die Lipase nicht ein einheitliches Produkt ist, sondern aus Teilen besteht, die mit verschiedener Geschwindigkeit zersetzt werden, und zwar so dass die am kräftigsten wirkenden am schnellsten zerfallen. Dies erscheint gewissermassen natürlich, da bei der Hydrolyse der Verbindung des Substrats mit dem Enzym das Enzym frei wird, sich also in statu nascendi befindet, und daher besonders leicht reagiert d. h. in diesem Fall inaktiviert wird.

Dies giebt Anlass näher zu untersuchen, ob die Ansicht KNAFFL-LENZ's, dass bei 90 % des Umsatzes (von Estern) die Gerade, welche den linearen Abfall des x darstellt, in eine logaritmische Linie übergeht, dass also nachdem 90 Prozent des Substrates umgesetzt sind, die Reaktion nach dem Gesetz für monomolekuläre Reaktionen verlaufen sollte. Ich habe versucht, diese Vermutung zu prüfen; Tab. 1 N:o 1 giebt das grösste Material. Wenn man die Zeit von $t_0 = 278$ als Nullpunkt zählt, erhält man folgende Übersichtstabelle:

Reaktionszeit	t	0	10	25	48	63	83
	(a-x)	1,10	0,81	0,48	0,14	0,04	0,02
	k_1	—	133	144	207	227	210.

Die letzten zwei Bestimmungen sind natürlich im höchsten Grade unsicher. Der Gang der k_1-Werte ist derart, dass sie mit der Zeit ansteigen, dieser Ansteig ist aber so gering, dass er wohl auf Versuchsfehler zurückgeführt werden könnte. Die anderen Tabellen geben ein noch dürftigeres Material. Unter elf untersuchten Fällen findet man fünf in denen k_1 mit der Zeit ansteigt und ebensoviele in denen der Gang entgegengesetzt ist; in einem Fall ändert sich k_1 nicht mit der Zeit. Diese Statistik macht es wahrscheinlich, dass in sehr verdünnter Lösung die Reaktion ungefähr wie ein monomolekulärer Zerfall verläuft. Dies ist ja auch wahrscheinlich aus dem Grunde, dass die Hydrolyse des Rohrzuckers in sehr verdünnter Lösung dem monomolekulären Zerfall entspricht, wie früher bekannt und unten näher dargelegt wird.

4. Hydrolyse der Rohrzuckers.

Da die Hydrolyse von Rohrzucker durch Invertase der am genauesten untersuchte von allen enzymatischen Prozessen ist und in einigen Beziehungen Ähnlichkeiten mit der Hydrolyse von Estern durch Lipase bietet, habe ich versucht, die von MICHAELIS[1] gebene Theorie der Rohrzucker-Hydrolyse auf den hier behandelten Fall anzuwenden. Ich stiess aber dabei auf Eigentümlichkeiten, welche andeuten, dass diese Theorie nur in Spezialfällen mit Vorteil auf die Invertase-Wirkung anzuwenden ist. Ich glaube, dass eine kurze Darlegung meiner Befunde nicht ohne Interesse ist, und teile deshalb dieselben unten kurz mit.

Die zu Grunde dieser Theorie gelegten Hauptversuche sind in der Tab. 1 S. 337 der erwähnten Abhandlung wiedergegeben und ihre Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie durch Berechnung in der auf S. 367—368 gegebenen Tabelle erörtert. Dabei sind jedoch die Reihen 6 und 7 in Tab. 1, die sich auf die verdünntesten Lösungen beziehen, nicht mit zur Berechnung genommen. Ausserdem sind in Tabelle 3 einige Versuche mit einer höher konzentrierten Lösung (0,77 n.) angeführt, deren Berechnung ebenfalls eine Beleuchtung der diskutierten Frage beibringen könnte. Ich habe deshalb die ganze Tab. 1 berechnet und ausserdem Tab. 3 A und habe folgende Resultate erhalten. Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

k_1 und k_3 mögen dieselbe Bedeutung haben wie oben; k_M sei die MICHAELIS'sche Konstante.[2] In der folgenden Tabelle sind alle Konstanten mit 10^4 multipliziert. a ist die Anfangskonzentration des Rohrzuckers (in Normalität ausgedrückt), t die Zeit in Minuten.

---

[1] L. MICHAELIS und Miss M. L. MENTEN: Biochemische Zeitschrift 49. 333, 1913, EULER: Chemie der Enzyme, 2. Aufl. 1. Teil, S. 111 u. folg. 1920.

[2] In der Formel:

$$(1 + 28\,a)\ 2{,}303\ \log\frac{a}{a-x} + 32\,x = \text{konst.}\ t = k_M \cdot t.$$

Offenbar ist diese Formel eine Mischung der monomolekulären und der linearen Formel.

a = 0,77. Tab. 3 A.

t	k_1	k_3	k_M
30	2,24	3,94	234
60	2,24	3,90	287
90	2,02	3,50	268
123	2,20	3,80	190
Mittel	2,18	3,79	245

a = 0,333. Tab. 1,1.

t	k_1	k_3	k_M
7	(10,5)	(8,0)	(503)
14	10,1	7,57	486
26	9,2	6,92	439
49	8,7	6,42	412
75	8,9	6,32	415
117	9,0	6,13	410
Mittel	9,2	6,67	432

a = 0,167. Tab. 1,2.

t	k_1	k_3	k_M
16	17,8	6,63	445
28	17,8	6,45	439
52	18,4	6,35	443
82	19,0	6,11	443
103	20,0	6,10	457
Mittel	16,8	6,33	445

a = 0,0833. Tab. 1,3

t	k_1	k_3	k_M
49,5	38,0	5,93	481
90	41,2	5,33	489
125	43,2	4,60	459
151	41,2	4,23	452
208	48,0	3,52	485
Mittel	42,3	4,72	473

a = 0,04167. Tab. 1,4.

t	k_1	k_3	k_M
30,75	63,8	5,00	484
61,75	67,3	4,15	470
90,75	66,2	3,44	441
112,75	73,6	2,84	468
154,75	80,2	2,53	481
Mittel	70,2		469

a = 0,02083. Tab. 1,5.

t	k_1	k_3	k_M
6	108	5,17	560
17	103	4,08	504
27	96	3,48	463
38	106	3,35	500
62	94	2,46	420
Mittel	101		489

$a = 0{,}01042$. Tab. 1,6.

t	k_1	k_3	k_M
5,5	113	2,53	425
11	108	2,26	402
19	116	2,17	424
35	202	1,66	364
Mittel	110		404

$a = 0{,}00521$. Tab. 1,7

t	k_1	k_3	k_M
8	97	1,06	234
16	141	1,29	289
28	112	0,96	268
50	123	0,75	190
Mittel	119		245

Diese Daten sind sehr instruktiv. Was zuerst die Konstante von MICHAELIS betrifft, so hält sie sich zwischen $a = 0{,}333$ und $a = 0{,}02083$ ziemlich konstant — die Versuchsfehler sind sehr gross, wie ein Vergleich der Abteilungen 3 a und 3 b in der Tabelle 1 von MICHAELIS und MENTEN lehrt. Diese beiden Teiltabellen sollten gleiche Resultate für gleiche Zeiten geben, da sie alle beide mit derselben Konzentration ($a = 0{,}0833$ normal) des Rohrzuckers bei derselben Température ausgeführt sind. — Wenn man aber von diesen Konzentrationen, für welche Hr. MICHAELIS und Miss MENTEN ihre Berechnungen gegeben haben, zu höheren oder geringeren übergeht, geht die Konstanz von k_M völlig verloren. Nun ist bei der hohen Konzentration $a = 0{,}77$ nichts anders zu erwarten nach den zahlreichen älteren Untersuchungen; MICHAELIS macht auch die Bemerkung, dass man bei einer so hohen Konzentration, wo das Lösungswasser zu mehr als 15 Proz. verdrängt ist, keine einfache Gesetzmässigkeit erwarten darf. Bei den niedrigsten Konzentrationen trifft aber das Gegenteil zu, da sollten wohl die aus der Theorie der Lösungen abgeleiteten Schlüsse genau zutreffen, falls nämlich die Ausgangsannahmen richtig wären. Nun sinkt aber k_M, wenn der a-Wert 0,02083 auf die Hälfte herabgesetzt wird, mit etwa ein Fünftel und, wenn a 0,00521 erreicht, auf genau die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Es muss also irgend eine Voraussetzung der MICHAELIS'schen Theorie sehr stark von der Wirklichkeit abweichen. Vermutlich ist die Annahme MICHAELIS' unrichtig, wonach auch bei Lösungen unter 0,02 n. die ganze Rohrzuckermenge praktisch genommen in freiem Zustande vorkommt.

Die Konstante k_3, welche die pro Zeiteinheit von einer gegebenen Enzymmenge umgesetzte Zuckermenge angiebt,

ist nur bei hohen Konzentrationen von der Einwirkungszeit einigermassen unabhängig — auch da sinkt sie ein wenig mit steigender Einwirkungszeit. Sie geht durch ein flaches Maximum in der Nähe von $a = 0{,}4$, und man nimmt allgemein an, dass sie oberhalb dieser Konzentration konstant bliebe, falls nicht eine Störung durch die Änderung des Lösungsmittels eintreten würde. Dass sie auch da mit zunehmender Einwirkungszeit etwas abfällt, beruht darauf, dass die Reaktionsprodukte Verbindungen mit dem Enzym bilden, wodurch die entsprechende Verbindung mit dem Rohrzucker beeinträchtigt wird. In den oben gegebenen Daten für $a = 0{,}77$ ist diese allmähliche Abnahme von k_3 mit steigender Zeit nur schwach hervortretend, weil bei der Schlusszeit des Versuchs nur etwa 6 Prozent des Rohrzuckers umgesetzt sind. Bei hohen Verdünnungen (kleinen a-Werten) ist k_3 der Konzentration annähernd proportional, was daraus hervorgeht, dass k_1 daselbst von der Konzentration a fast unabhängig ist, wie längst bekannt.[1] Bei höheren Konzentrationen ist k_1 der Konzentration fast umgekehrt proportional. Dies geht auch deutlich aus den folgenden Daten von v. EULER und LAURIN[2] hervor. Die Versuche wurden auch hier bei 25° und $P_H = 4{,}5$ ausgeführt, und die Konstanten sind mit 10^4 multipliziert.

$a = 0{,}167$.

t	k_1	k_3	k_M
14,5	24,8	11,75	619
22,5	24,4	11,72	604
29	25,5	11,97	622
50	26,2	11,33	618
Mittel	25,2	11,69	616

$a = 0{,}0833$.

t	k_1	k_3	k_M
14,5	49	11,50	653
22	47	10,72	622
29	49	10,63	632
50	53	10,01	646
Mittel	49	10,71	638

[1] Die Wasserstoffionenkonzentration war bei diesen Versuchen $P_H = 4{,}7$. Man bemerkt auch in jeder einzelnen Versuchsreihe bei $a = 0{,}04167$ bis $a = 0{,}167$ ein Ansteigen des k_1 mit der Zeit. Vgl. die Messungen bei $P_H = 4{,}7$, Seite 4 oben.

[2] H. v. EULER und I. LAURIN, Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie *110*. 55, 1920, vgl. auch H. EULER: Chemie der Enzyme, 2. Aufl. 1, 119, 1920.

$a = 0{,}0417$.

t	k_1	k_3	k_M
14,5	88	9,39	675
22	96	9,33	712
31	94	8,62	681
50	102	7,39	696
Mittel	95	8,68	691

$a = 0{,}0209$.

t	k_1	k_3	k_M
14,5	115	5,28	550
19	118	5,19	576
24,5	123	5,00	587
40	114	3,97	524
Mittel	117	4,86	559

$a = 0{,}0104$.

t	k_1	k_3	k_M
13	127	3,27	458
17	149	3,44	532
21	144	3,17	515
49	119	2,44	495
Mittel	135	3,16	500

Diese Daten beziehen sich auf dieselben Konzentrationen wie der Hauptteil der MICHAELIS-MENTEN'schen Messungen. Im Allgemeinen sind die aus den EULER-LAURIN'schen Beobachtungen berechneten k_3-Werte etwa doppelt so gross wie die entsprechenden k_3-Werte MICHAELIS', was darauf hindeutet, dess das Invertin-Präparat im ersten Falle etwa doppelt so kräftig war als im zweiten. Auffallend ist ebenfalls der regelmässigere Gang der EULER-LAURIN'schen Ziffern. Dadurch dass die Wirkungszeiten des Enzyms in den fünf Versuchsreihen fast genau gleich waren, kann man auch in diesem Fall einen Mittelwert aus den vier Beobachtungen für k_3 bilden trotz der Veränderlichkeit derselben mit der Zeit. Hier ist es noch deutlicher als nach dem Versuchsmaterial von MICHAELIS und MENTEN, dass k_M nicht als eine Konstante betrachtet werden darf. Erst steigt k_M mit der Verdünnung um etwa 12 Prozent von $a = 0{,}167$ bis zu $a = 0{,}0417$, um danach sehr schnell zu sinken. Im Grossen und Ganzen stimmt dies ganz gut mit dem Gang von k_M in MICHAELIS' Tabelle, nur ist da der Wert von $k_M = 489 \cdot 10^{-4}$ ohne Zweifel zu hoch geraten. Ausserdem ist die Veränderlichkeit von k_M grösser nach den LAURIN'schen Messungen als nach den MENTEN'schen. Von einer Unver-

änderlichkeit des k_M-Wertes kann noch weniger die Rede sein nach diesen neueren Untersuchungen als nach den ursprünglichen Messungen MICHAELIS' und MENTEN's.

Nachdem k_1 zwischen den a-Werten $a = 0{,}167$ und $a = 0{,}0417$ fast genau dem a-Werte umgekehrt proportional ist, was besonders deutlich in den LAURIN'schen Ziffern hervortritt, und k_1 den prozentischen Umsatz darstellt, so ist in diesem Gebiet der Umsatz (die Zunahme von x) für gleiche Zeiten fast unabhängig von der Anfangskonzentration a.

Dass k_M bei sinkendem a-Wert, von $a = 0{,}0417$ n. an, immer geringere Werte annimmt, beruht darauf dass der Term 32 x (x ist etwa proportional dem Anfangswert a) gleichzeitig sehr schnell sinkt. Dieser Gang von k_M findet sich in den mittleren Intervallen ($a = 0{,}333$ bis $0{,}0417$) nicht wieder, weil da der Term $(1 + 28\ a)\ 2{,}303 \log \frac{a}{a-x}$, ebenso schnell wächst oder noch schneller als 32 x abnimmt, so dass der Abfall dieses zweiten Terms kompensiert wird oder etwas mehr, was mit dem relativ geringen Steigen des k_M-Wertes mit zunehmender Verdünnung in diesem Intervall zusammenhängt. Bei sehr hohen Verdünnungen verschwindet sowohl a als x und k_M fällt mit k_1 zusammen, nachdem in der MICHAELIS'schen Formel k_1 mit $2{,}303$ multipliziert ist, was ja rechtmässig geschehen sollte. Es ist auf alle Fälle leichter und mehr instruktiv, k_1 und k_3 alle beide zu berechnen und zu tabellieren, als k_M zu ermitteln. Jeder Gedanke an eine Möglichkeit die MICHAELIS'sche Berechnungsweise auf die Wirkung der Leberlipase zu verwenden, scheint ausgeschlossen.

Die Hydrolyse des Rohrzuckers mittelst Saccharase unterscheidet sich insofern von derjenigen der Ester durch Lipase, als in jenem Fall bei verdünnten Lösungen k_1 nahezu konstant bleibt, was bei den Estern nicht zutrifft (wenn man vom allerletzten Ende des Prozesses absieht). Dies beruht darauf dass, wie schon längst bekannt ist, die Reaktionsprodukte Fruktose und Glukose die Saccharase zusammen fast (aber nicht völlig) ebenso kräftig binden wie der zersetzte Rohrzucker, wogegen eine ähnliche Störung bei der Zersetzung der Ester durch Lipase nicht auftritt. Bei höheren Konzentrationen des Rohrzuckers ($a = 0{,}167$ bis $0{,}042$) zeigt jedoch k_1 eine Zunahme mit der Zeit, was eine Annäherung zum linearen Zeitverlauf des Umsatzes andeutet.

Bei den Enzymen sind solche Fälle nicht selten, in denen ein linearer Verlauf der Reaktion mit der Zeit vorkommt. Sie haben zu dem Schluss geführt, dass der dabei zerfallende Körper eine Verbindung des Enzyms mit dem Substrat ist. In solchen Fällen ist die am Anfang der Reaktion pro Zeiteinheit zerfallende Menge unabhängig von der Menge des Substrats. — Meistens wird diese Unabhängigkeit etwas gestört durch partielle Dissociation der Verbindung oder (wie beim Rohrzucker) durch Vertreibung des Wassers, so dass das Lösungsmittel als verändert angesehen werden kann, oder durch Anwesenheit von fremden Körpern. — Ein solcher Fall ist von EULER[1] besprochen worden, nämlich die Zersetzung von d-Alanyl-d-Alanin mit Hefepress-Saft nach Versuchen von ABDERHALDEN. Die in einer gewissen Zeit gespaltenen Dipeptidmengen sind in erster Annäherung von der Anfangskonzentration des Dipeptids unabhängig. Die Theorie der monomolekulären Reaktionen verlangt dagegen dass diese Mengen den Anfangskonzentration proportional sein sollten. »Wir finden diese Beziehung (die Unabhängigkeit des Umsatzes von der Anfangskonzentration des Substrates) bei den meisten Enzymen in einem gewissen Konzentrationsgebiet resp. bei einem gewissen Konzentrationsverhältnis Substrat : Enzym.»

Es ist dies also eine für die Wirkung der Enzyme charakteristische Erscheinung[2] und die Versuche von KNAFFL-LENZ geben das schönste Beispiel des regelrechten linearen Verlaufs einer enzymatischen Reaktion. Die Abweichung vom linearen Verlauf »bei etwa 90 % des Umsatzes» ist ganz natürlich und dürfte teilweise auf Dissociation der Enzym-Substrat-Verbindung, teils auf Schwächung des Enzyms mit der Zeit zurückzuführen zu sein.

Diese Abweichung trifft nach PEIRCE bei Konzentrationen des Substrats (Aethylbutyrat) ein, die unter $0{,}005$ n. liegen, bei Rohrzucker bei solchen unter $0{,}02$ n., also bei gleicher Grössenordnung. Diese Konzentration ist natürlich von der Konzentration des anwesenden Enzyms abhängig.

Die Versuche von KNAFFL-LENZ haben den Vorzug vor

---

[1] Allgemeine Chemie der Enzyme, S. 137—139, 1910.

[2] Auch bei Reaktionen zwischen anorganischen Körpern mit anorganischen Katalysatoren sind ähnliche Eigentümlichkeiten bisweilen beobachtet. Vgl. E. SPITALSKY: Zeitschrift f. anorganische Chemie *56*, 72—108 (speziell S. 103—105), 1907.

denjenigen von PEIRCE, dass bei jenen die Acidität während des Versuchs konstant gehalten wurde, so dass P_H in jedem Versuch genau bestimmt war, und dass Versuche bei verschiedenen P_H ausgeführt wurden. Dagegen übertreffen die Versuche von PEIRCE, welche den Einfluss der Konzentrationen von Substrat und Enzym darlegen, die entsprechenden Bestimmungen von Hrn. KNAFFL-LENZ. Diese verschiedenen Versuche ergänzen einander also, soweit sie das Aethylbutyrat betreffen. Ausserdem hat KNAFFL-LENZ auch Versuche über Propylpropionat und Mono- sowie Tributyrin ausgeführt, welche zwei letzteren in vielen Beziehungen sich anders verhalten als Aethylbutyrat und Propylpropionat. Ohne Kenntniss des Verhaltens dieser beiden Ester wären die Eigentümlichkeiten, die bei der Hydrolyse der Butyrine hervortreten, schwer klarzulegen.

Zusammenfassung.

Die Versuche von Prof. KNAFFL über die Hydrolyse von Aethylbutyrat mittelst Lipase werden diskutiert. Der einzige Fall, in welchem ein scheinbar monomolekulärer Prozess dabei aufgefunden ist, beruht ohne Zweifel auf einer langsam verlaufenden Zersetzung der Lipase. Bei den Versuchen mit Aethylbutyrat, wo dieser Zerfall meistens sehr langsam fortschreitet, beruht die Veränderung von k_3 mit der Zeit, wenn man von dem Ende der Reaktionszeit absieht, auf einer fehlerhaften Bestimmung der Anfangs-Zeit, was in einigen Fällen ein Wachsen, in anderen dagegen ein Sinken von k_3 veranlasst hat.

Bei den Versuchen mit Propylpropionat tritt das Sinken von k_3 normal hervor, was auf einem relativ raschen Zerfall des Enzyms zurückzuführen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Enzymkonzentration proportional. Die entgegengesetzten Befunde von KNAFFL-LENZ stimmen nicht mit den in dieser Beziehung genaueren Untersuchungen von PEIRCE.

Die Butyrine verhalten sich recht unregelmässig, indem sowohl k_3 als auch k_1 schnell mit wachsender Zeit abnehmen. Dies beruht ohne Zweifel auf der Zersetzung der Lipase, welche sich hier bei der relativ langen Reaktionszeit stark geltend macht. Zum Verständniss der Versuchsdaten habe ich angenommen, dass die Lipase aus mehreren Komponenten besteht.

Von diesen zerfallen am schnellsten diejenigen, welche die grösste Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung der Butyrine verursachen. Die Halbwertzeit der Zerfalls ist nicht nur von der Art der Lipase sondern auch von derjenigen des Substrats abhängig und auch von P_H, wenigstens bei Tributyrin.

Zum Vergleich werden die Verhältnisse bei der Inversion von Rohrzucker näher betrachtet. Die MICHAELIS'sche Theorie für diesen Vorgang erweist sich als nicht mit der Erfahrung übereinstimmend. Mit einer gewissen Annäherung giebt sie richtige Resultate zwischen den Konzentrationen $a = 0{,}0417$ und $a = 0{,}333$ n. des Rohrzuckers.

Der lineare Reaktionsverlauf ist voraussichtlich der für enzymatische Reaktionen normale. Er wird durch den zeitlichen Zerfall des Enzyms und die Wirkung der Reaktionsprodukte auf dasselbe so gestört, dass bisweilen scheinbar ein monomolekulärer Verlauf vorgetäuscht wird.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass die berechneten Ziffern-Angaben über die Grösse von k_1 und von k_3 in den Tabellen 11—13 nicht mit den von Prof. KNAFFL-LENZ in seinen Tabellen 11—13[1] völlig übereinstimmen. Ich habe diese Ziffern neuberechnet, da sie sich nicht als richtig erwiesen. Dagegen übereinstimmen die von Hrn. KNAFFL-LENZ ebenda gegebenen k_1 und k_3-Werte betreffs Aethylbutyrat mit den in seiner ersten Abhandlung in Meddelanden från K. Vetenskaps-Akademiens Nobelinstitut Bd. 6 N:o 3 mitgeteilten, welche ebenfalls von mir berechnet sind, nachdem die im Manuskript verzeichneten Werte sich als teilweise unrichtig erwiesen. Dagegen habe ich keine Ziffern für die Butyrine berechnet, ausgenommen die in Tab. 3,[2] (bzw. 3 a) vorkommenden, welche von Hrn. KNAFFL-LENZ auch für seine spätere Arbeit übernommen sind.

Die in den Tabellen 1 bis 7 sowie 14 bis 19 angeführten Versuche sind im physikalisch-chemischen Nobelinstitut, diejenigen in den Tabellen 11—13 im pharmakologischen Institut der Universität Wien ausgeführt.

[1] KNAFFL-LENZ: Archiv f. exp. Path. und Pharm. Bd. 97, S. 259—261.
[2] l. c. S. 255.

Tryckt den 8 oktober 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 5.

On the Conductivity of Mixtures of Strong Electrolytes.

By

HANS EGNÉR.

Communicated May 9th 1923 by S. ARRHENIUS and CHR. BARTHEL.

The isohydric principle has frequently been used for calculation of the conditions in mixtures even of strong electrolytes. The principle, the content of which is supposed to be known to the reader, was enunciated by ARRHENIUS (1887) prior to the clear formulation of the ionisation theory — the deduction from this theory was given in a second paper (1888). It must be emphasized that the deduction in question is valid only for electrolytes following the mass action law. For strong electrolytes the principle accordingly is merely empirical. KRAUS (1921) showed, howewer, that the validity of the mass action law is not necessary; the principle is easily derived from the more general expression

$$P_i / C_u = F(\Sigma C_i).$$

P_i is the ion product, C_u the concentration of the undissociated molecules, and C_i that of the ions.

Strange to say, there are very few data published concerning the validity of the principle for the conductivity in mixtures of strong electrolytes. BRAY and HUNT (1911) measured the conductivities in mixtures of HCl- and NaCl-solutions

and compared them with those calculated from the conductivities of the pure solutions, by aid of the isohydric principle. The agreement was not very good; deviations of 1—2 percent were found even in rather dilute solutions. The calculated conductivities were always too high. In the above quoted paper, KRAUS called the attention to this fact, and proposed another empirical formula that was shown to agree well with the experiments of BRAY and HUNT. As already mentioned, these included only one series of mixtures, and professor ARRHENIUS therefore suggested to me to perform some further measurements, and especially to investigate the influence of the »viscosity correction».

The experimental procedure used presents nothing of special interest and will not be described in detail. Measurements of extra high grade precision were not aimed at. The stock solutions were titrated according to the common VOLHARD-DRESCHEL method, with a carefully prepared KCl solution as standard. There concentrations are thought to be correct within $\pm 0{,}2$ percent. The constituents of the mixtures were weighed in calibrated measuring flasks, which were then filled up at a known temperature with water of a known conductivity. The conductivity measurements were performed at $25° \pm 0{,}02$ in electrode vessels of a pipett form, and are to be relied upon within $\pm 0{,}2$ percent; the relative errors in each seriers are far less, as was shown by several control measurements.

The method of calculation is fully described in the papers of ARRHENIUS, and BRAY and HUNT. The ionisation degree was plotted against the cube root of the ion concentration, and not against the latter itself; the curves, thus obtained, are nearly straight lines (compare the well-known KOHLRAUSCH formula).

The viscosities are taken from LANDOLT-BÖRNSTEIN's tables. At the small concentrations in question the viscosity-concentration curves are nearly straight lines. The viscosities of the mixtures were found by help of a graph, on the assumption that viscosity is an additive property. This procedure is accurate enough for the present purpose.

The viscosity correction is made according to the simple formula

$$\gamma_\eta = \Delta\gamma_l / \Delta_0\gamma_{l0} \qquad (1)$$

(ARRHENIUS 1892) Here γ_η denotes the corrected degree of ionization; Δ the equivalent conductivity, and η the viscosity.

The limiting value of the equivalent conductivity is of little interest in the present case. As will be shown below, a difference in that value of one or two percent causes a very little change in the conductivity calculated. The following values have been used: HCl 426,0[1], NaCl 127,0[1], KCl 150,6[1], LiCl 115,7, $^1/_2\,CaCl_2$ 140,0, $^1/_2\,MgCl_2$ 130,8[2]. Those for LiCl and $^1/_2\,CaCl_2$ are extrapolated from my own determinations, by help of the nearly parallel curves of NaCl and $^1/_2\,MgCl_2$ resp.

In table 1 the first column shows the electrolyte, the second the concentration (1,000 C) in milligram equivalents per liter, the third the equivalent conductivity, the fourth and fifth the uncorrected, resp. the corrected (*cf.* 1) ionization degree and the sixth the viscosity. The concentrations are inter- or extrapolated to even numbers; the corrections were very small, and could be applied with perfect accuracy.

Table 1.

	1,000 C	Δ	γ	γ_η	η_i
	100	129,0	85,7	85,2	0,994
	20	138,6	92,0	91,8	0,998
KCl	10	141,4	93,9	93,8	0,999
	5	144,0	95,6	95,5	0,999
	2,5	145,6	96,7	96,7	1,000
	200	380,2	89,3	90,5	1,013
HCl	100	391,0	91,8	92,4	1,007
	20	407,8	95,7	95,8	1,001
	2	419,0	98,4	98,4	1,000
	200	101,7	80,1	81,6	1,019
NaCl	100	107,0	84,3	85,1	1,010
	20	115,9	91,3	91,5	1,002
	2	123,2	97,0	97,0	1,000

[1] A. A. NOYES and K. G. FALK, Journ. Amer. Chem. Soc. *34*, 470—71, 1912.

[2] F. L. HUNT, *ibid. 33*, 801, 1911.

	1,000 C	Λ	γ	γ_η	η
	200	91,25	78,9	80,8	1,024
	100	96,20	83,2	84,1	1,011
LiCl	50	100,7	87,0	87,4	1,005
	20	105,0	90,8	91,0	1,002
	2	112,2	97,0	97,0	1,000
	200	96,70	69,1	71,1	1,029
	100	103,1	73,7	74,7	1,014
$^1/_2\,CaCl_2$	50	108,7	77,6	78,1	1,006
	20	116,1	82,9	83,1	1,002
	2	128,6	91,9	91,9	1,000
	200	89,00	68,1	70,5	1,035
	100	95,20	72,8	74,0	1,016
$^1/_2\,MgCl_2$	50	101,1	77,3	77,9	1,008
	20	107,8	82,4	82,7	1,003
	2	119,4	91,3	91,3	1,000

In the following tables (2—7) the first two columns indicate the concentrations, and the third the conductivity experimentally found. The next four columns show the conductivity calculated according to the isohydric principle, resp. with ($\varkappa_\eta$) and without ($\varkappa$) viscosity correction, and the percentage deviations from the experimental value. As almost all deviations are positive (*i. e.* the calculated conductivity is greater than the experimental one), only minus signs are inserted. The last column shows the calculated viscosity.

Table 2: HCl + NaCl.

HCl 1,000 C	NaCl 1,000 C	$10^4 \cdot \varkappa_{exp.}$	$10^4 \cdot \varkappa$	Perc. error	$10^4 \cdot \varkappa_\eta$	Perc. error	η
100,6	101,1	479,5	485,3	1,4	484,0	0,9	1,017
101,0	20,19	411,7	413,2	0,4	412,6	0,2	1,009
20,19	101,0	182,4	185,3	1,6	184,6	1,2	1,011
20,19	20,21	102,7	103,5	0,8	103,7	1,0	1,003
20,19	1,983	84,24	84,30	0,1	84,30	0,1	1,001
1,955	101,1	115,4	115,6	0,2	115,6	0,2	1,010
1,940	20,21	31,12	31,21	0,3	31,21	0,3	1,002
1,937	1,976	10,44	10,47	0,3	10,47	0,3	1,000

Table 3: HCl + LiCl.

HCl 1,000 C	LiCl 1,000 C	$10^4 . \varkappa_{exp.}$	$10^4 . \varkappa$	Perc. error	$10^4 . \varkappa_\eta$	Perc. error	η
100,9	95,99	462,6	472,6	2,2	471,5	1,9	1,018
100,9	19,98	408,8	410,9	0,5	410,1	0,3	1,009
20,21	99,96	170,5	173,7	1,9	173,5	1,8	1,012
20,21	19,98	100,35	101,5	1,1	101,3	1,0	1,003
1,976	99,96	103,6	103,7	0,1	103,8	0,2	1,011
1,969	19,98	28,74	28,92	0,6	28,88	0,5	1,002
1,983	1,956	10,38	10,41	0,3	10,41	0,3	1,000

Table 4: HCl + $CaCl_2$.

HCl 1,000 C	$\frac{1}{2}CaCl_2$ 1,000 C	$10^4 . \varkappa_{exp.}$	$10^4 . \varkappa$	Perc. error	$10^4 . \varkappa_\eta$	Perc. error	η
101,0	93,35	466,0	476,3	2,2	473,5	1,6	1,019
101,0	19,30	409,4	411,3	0,5	410,9	0,4	1,009
20,20	96,43	173,4	176,6	1,8	176,1	1,5	1,014
20,20	19,30	101,3	102,4	1,1	102,3	1,0	1,004
1,979	19,30	30,12	30,35	0,8	30,39	0,9	1,003
1,950	1,887	10,43	10,49	0,6	10,49	0,6	1,000

Table 5: KCl + LiCl.

KCl 1,000 C	LiCl 1,000 C	$10^4 . \varkappa_{exp.}$	$10^4 . \varkappa$	Perc. error	$10^4 . \varkappa_\eta$	Perc. error	η
50,05	49,97	112,8	112,8	0,0	112,9	0,1	1,000
50,05	10,01	76,10	76,25	0,2	76,30	0,3	0,996
10,01	49,97	62,90	63,02	0,2	62,95	0,1	1,004
10,01	10,01	24,34	24,43	0,3	24,37	0,1	1,000
10,01	1,957	16,16	16,18	0,1	16,18	0,1	0,999
2,529	10,01	14,26	14,25	−0,1	14,25	−0,1	1,001
2,520	1,961	5,782	5,795	0,2	5,795	0,2	1,000

Table 6: $MgCl_2 + CaCl_2$.

$^1/_2 MgCl_2$ 1,000 C	$^1/_2 CaCl_2$ 1,000 C	$10^4 \cdot \varkappa_{exp.}$	$10^4 \cdot \varkappa$	Perc. error	$10^4 \cdot \varkappa_\eta$	Perc. error	γ_i
101,1	81,89	170,9	170,6	−0,2	171,2	0,2	1,027
103,9	19,31	116,4	116,6	0,2	116,9	0,4	1,019
20,78	96,43	117,3	117,5	0,2	117,7	0,3	1,016
20,78	19,31	42,73	42,67	−0,1	42,73	0,0	1,006
20,78	1,876	24,32	24,35	0,1	24,39	0,3	1,004
2,028	19,31	24,50	24,48	−0,1	24,55	0,2	1,003
2,039	1,866	4,724	4,724	0,0	4,724	0,0	1,000

Table 7: $MgCl_2 + NaCl$.

$^1/_2 MgCl_2$ 1,000 C	NaCl 1,000 C	$10^4 \cdot \varkappa_{exp.}$	$10^4 \cdot \varkappa$	Perc. error	$10^4 \cdot \varkappa_\eta$	Perc. error	γ_i
101,2	101,2	192,1	192,7	0,3	193,1	0,5	1,026
103,8	20,26	117,9	118,2	0,3	118,3	0,3	1,019
20,79	101,2	125,7	126,6	0,7	126,2	0,4	1,013
20,79	20,26	43,95	44,02	0,2	44,00	0,1	1,005
20,79	1,959	24,39	24,45	0,2	24,48	0,3	1,003
2,038	20,26	25,47	25,55	0,3	25,58	0,4	1,002
2,012	1,979	4,740	4,764	0,5	4,760	0,4	1,000

As was mentioned above, the uncertainty regarding some of the Δ_0-values is of little importance. The following examples might be sufficient to show this. The columns $\varkappa_{exp.}$ and $\varkappa$ contain the same values as tab. 2 and 3; the figures under $\varkappa_1$ are calculated with a value of Δ_0 for HCl that is 2 % greater than that given above (434,5 instead of 426,0) but with the »normal» value for NaCl, resp. LiCl; $\varkappa_2$ is computed with a 2 % higher value than the »normal» of Δ_0 for both the constituents, and $\varkappa_3$ with normal values for HCl, but the higher ones for NaCl and LiCl resp.

	$10^4 \cdot \varkappa_{exp.}$	$10^4 \cdot \varkappa$	$10^4 \cdot \varkappa_1$	$10^4 \cdot \varkappa_2$	$10^4 \cdot \varkappa_3$
HCl + NaCl	479,5	485,3	485,1	485,1	485,1
HCl + NaCl	182,4	185,3	185,1	185,2	185,1
HCl + LiCl	462,6	472,6	472,3	472,3	472,4

The probable errors in the Δ_0-values used in tables 1—7 are far less than 2 %, and accordingly the errors in the calculated $\varkappa$-s cannot be ascribed to errors in Δ_0. Another source of error might be sought in the manner in which the ionization degree is computed. It is generally assumed[1] (if we stay on the ground of the »classic» ionization theory) that the »true» γ lies between Δ/Δ_0 and $\Delta\eta/\Delta_0\eta_0$, and as a rule a little nearer the latter expression. In fact, it is seen in the tables that $\varkappa_\eta$ generally lies nearer the experimental value than does $\varkappa$, though the difference is so slight that it forbids any conclusions as to the magnitude of m in the common WASHBURN formula

$$\gamma = \Delta/\Delta_0 (\eta/\eta_0)^m.$$

For small concentrations the correction naturally become quite insignificant.

The experimental results seem to me to be rather encouraging regarding the applicability of the isohydric principle to mixtures of strong electrolytes. Only in the case of mixtures of the type acid-salt there seems to be an exception, and the present results are thus far a confirmation of those of BRAY and HUNT. It is interesting to note the exceptional behavior of the acids (*i. e.* the H-ions); their abnormally great conductivity has, as is well known, led several authors to assume another mode of electric conductance in acids (and bases) than in other electrolytes. The possibility of a GROTTHUS chain conductance has been repeatedly discussed, by DANEEL, GHOSH, and others, and though it has not been generally accepted, its mere proposal very markedly indicates the abnormality of the solutions in question. Hence, the failure of the isohydric principle in this case cannot be said to speak against it as a whole. Even for mixtures containing ternary electrolytes, supposed by BRAY and HUNT to behave quite irregularly, the principle seems to be well applicable.

Summary.

Measurements have been made of the conductivities in mixtures of HCl, LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, and $CaCl_2$, in the concentration range 0,1 — 0,002 n., and of those of the pure

[1] See *e. g.* NOYES and FALK, *loc. cit.* p. 3.

electrolytes in about the same range. The conductivities of the mixtures have been calculated, by aid of the isohydric principle, from the conductivities of the latter solutions.

The calculated conductivities were always (when greater than the experimental errors) greater than the experimental ones. Only for the type acid-salt the difference was decidedly in excess of the experimental errors, and even there it showed tendency to disappear at small concentrations.

The »viscosity correction» slightly changed the computed values in a favourable direction.

References.

S. ARRHENIUS (1887), Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., *30*, 51.
—— (1888), Zeitschr. Phys. Chem., *2*, 284.
—— (1892), *ibid.* *9*, 495.
W. C. BRAY and F. L. HUNT (1911), Journ. Amer. Chem. Soc., *33*, 781.
C. A. KRAUS (1920), *ibid.* *43*, 2507.

Tryckt den 8 oktober 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 6.

Über Sulfito-Ammino-Kobaltiate.

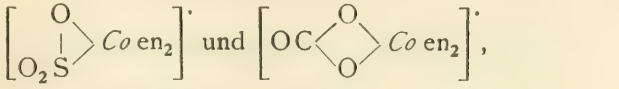
Von

E. H. RIESENFELD.

Mitgeteilt am 9. Mai 1923 durch S. ARRHENIUS und Å. G. EKSTRAND.

Während elektrochemisch einwertige Anionen in Metallkomplexsalzen stets nur *eine* Koordinationsstelle besetzen, ist das Verhalten der elektrochemisch zweiwertigen Anionen zweifelhaft.[1] So nimmt die Oxalo-, Karbonato- und Sulfatogruppe im allgemeinen in den Pentamminen nur *eine* in den Tetramminen aber *zwei* Koordinationsstellen ein.[2] Es sind aber viele Fälle bekannt, in denen die Karbonato- und Sulfatogruppe in Tetramminen ebenfalls nur *eine* Koordinationsstellen besetzt.[3] Einen geeigneten Fall, das verschiedene Verhalten einer zweiwertigen Gruppe zu studieren boten die Kobalti-ammino-sulfitosalze.

Für die Kationen der Kobalti-diäthylendiamin-sulfito- und der ihnen analogen -karbonatosalze stellte WERNER[4] die folgenden Konstitutionsformeln auf:



[1] ALFRED WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Auflage. Braunschweig 1913, S. 55 ff. Dieses Buch wird im folgenden kurz als »Werner» citiert.

[2] WERNER, S. 57.

[3] P. T. CLEVE, K. Sv. Akad. Handl. *10*: 9 (1871).

[4] WERNER, S. 349.

aus denen hervorgeht, dass die Sulfito- wie die Karbonatogruppe in ihnen *zwei* Wertigkeiten innehat. Während aber die Karbonatogruppe zwar auch nicht ohne Ausnahme (s. u.), aber doch in den meisten Fällen dieses Verhalten beibehält, erweist sich die Sulfitogruppe in so vielen Fällen als *ein*wertig, dass sich WERNER[1] für berechtigt hält die allgemeine Regel aufzustellen, »dass die Sulfitogruppe am zentralen Edelmetallatom nur *eine* Koordinationsstelle besetzt». Hiernach könnte es scheinen, als ob das verschiedene Verhalten der Sulfitogruppe davon abhängt, ob das Zentralatom des Komplexes ein edles oder ein unedles Metall ist. Dass jedoch diese Ansicht falsch ist, wird im folgenden nachgewiesen. Hierzu ist es notwendig, zunächst das vorliegende Tatsachenmaterial übersichtlich zu gruppieren.

Theoretischer Teil.

Die in den älteren Untersuchungen von KÜNZEL[2], GEUTHER[3], BERGLUND[4] und VORTMANN u. MAGDEBURG[5] enthaltenen Angaben wurden durch die exakten und erfolgreichen Forschungen von K. A. HOFMANN mit seinen Mitarbeitern REINSCH[6] und JENNY[7] und von A. WERNER mit seinem Mitarbeiter GRÜGER[8] teils bestätigt teils richtig gestellt, so dass es genügt, auf diese Arbeiten HOFMANN's und WERNER's zurückzugehen.[9] Jedoch auch sie geben kein klares Bild von der Konstitution der Sulfitozalze. Die von HOFMANN und REINSCH aufgestellten Formeln wurden durch eine zufällig im gleichen Hefte der Zeitschrift für anorganische Chemie erschienene Untersuchungen WERNER's in demselben Augenblick widerlegt, in dem sie publiziert wurden. Aber auch WERNER fühlte sich unsicher und sagt, »dass die verwickelten Verhältnisse, die diese

[1] WERNER, S. 168.
[2] Journ. f. pr. Chem. *72*, 209 (1857).
[3] Jahresber. *1863*, 267.
[4] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *7*, 469 (1874).
[5] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *22*, 2630 (1889).
[6] Z. f. anorg. Chem. *16*, 377 (1898).
[7] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *34*, 3855 (1901).
[8] Z. f. anorg. Chem. *16*, 398 (1898).
[9] Diese drei im folgenden recht oft angeführten Untersuchungen werden mit (R.), (J.) und (G.) citiert werden.

Schwefligsäurederivate der Kobaltammine zeigen, eine direkte Verwendung der bei ihnen zu Tage geförderten Tatsachen für die Diskussion der Konstitution der Metallammoniake wenig geeignet erscheinen lassen und es ratsamer erscheint, dieselben vorderhand in diesem Sinne nicht zu verwerten».[1] Nachdem nun aber die Konstitution der Metallammoniake im wesentlichen geklärt ist, können wir den umgekehrten Weg mit Erfolg beschreiten und die Erfahrungen, die an anderen Metallammoniaken gesammelt sind, dazu benutzen, um die Konstitution der Sulfitosalze aufzuklären.

Man kann die Kobaltiamminosulfite nach der Zahl der Ammino- und nach der der Sulfitogruppen einteilen. Hier sei das letztere Princip gewählt, weil es uns in dieser Abhandlung darauf ankommt, gerade über das Verhalten der letzten Gruppe Klarheit zu gewinnen. Wir unterscheiden also Mono-, Di- und Trisulfitoverbindungen. Tetrasulfitosalze sind wohl bekannt, doch sind sie entweder Anlagerungsprodukte von Alkalisulfiten an Metallsulfite oder Verbindungen mehrerer Metallsulfite mit einander. Diese Salze sind also von den hier behandelten dadurch unterschieden, dass sie weder Neutralgruppen noch andere Ionenreste als Sulfitogruppen im Komplex enthalten.

Monosulfitosalze.[2]

Die wichtigste Gruppe der Monosulfitosalze sind die *Pentammine*. Ihre Konstitution hat zuerst WERNER richtig erkannt. Er stellte zunächst das Chlorid, Bromid u. Nitrat dieser Reihe dar, die alle wasserfrei kristallisieren:

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_5]\,Cl^3,$$
$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_5]\,Br^4,$$
$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_5]\,NO_3{}^5.$$

Ferner isolierte er das Sulfit

[1] (G.) S. 401.

[2] Im folgenden sind, um die Systematik schärfer hervortreten zu lassen, abweichend von der sonst üblichen Schreibweise die chemischen Formeln so geschrieben, dass der Sulfitorest im Komplexe vor dem Zentralatome steht.

[3] (G.) S. 406.

[4] (G.) S. 409.

[5] (G.) S. 410.

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_5]_2\,SO_3\,.\,2H_2O,$$

das mit 2 Molekülen Wasser kristallisiert. Dieses Salz hatte schon HOFMANN erhalten[1], ihm aber eine falsche Formel zugeschrieben. Auch nahm HOFMANN an, dass das Salz mit 3 Molekülen Wasser kristallisiert. Neuerdings hat PETRICH[2] das gleiche Salz auf einfachere Weise gewonnen. Er konnte feststellen, dass es, wie WERNER schon richtig angegeben hatte, nur 2 Moleküle Wasser enthält. Durch Behandeln mit Salzsäure konnte er das Salz in Purpureochlorid

$$[Co\,(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2$$

überführen, wodurch die hier aufgestellten Konstitutionsformeln eine weitere Stütze erhalten. Zur gleichen Reihe gehören auch das aus konzentrierter Salzsäure auskristallisierende Hydrosulfit:

$$[(HSO_3)\,Co\,(NH_3)_5]\,Cl_2{}^3,$$

das Natriumsulfitdoppelsalz:

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_5]_2\,SO_3\,.\,2\,Na_2SO_3\,.\,H_2O{}^4$$

und endlich ein Pentammin-Tetrammin-Doppelsalz, das bei den Tetramminen besprochen wird.

Betreffs der *Tetrammine* kann man zweifelhaft sein, welche Konstitutionsformel man ihnen zuschreiben soll. HOFMANN fasst sie als Monoaquosalze auf und schreibt ihrem Kation die Formel

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_4\,H_2O]\cdot$$

zu. Er nimmt also an, dass die Sulfitogruppe in diesem Komplex ebenso wie in den Pentamminsalzen nur 1 Koordinationsstelle besetzt.

Er schliesst dies daraus, dass 1 Molekül Wasser etwas fester als die anderen gebunden ist, also erst bei höherer Temperatur entweicht. Diese Schlussweise ist, wie HOFMANN noch

[1] (R.) S. 388.
[2] s. S. 13.
[3] (G.) S. 408.
[4] (G.) S. 411.

nicht wissen konnte, sich aber in der Zwischenzeit mehrfach herausgestellt hat, wenig beweiskräftig. Denn jedes Kristallwasser haltige Salz verliert die ersten Mole Wasser leichter als die späteren. So hat denn HOFMANN, durch die gleiche Tatsache verleitet, auch den schon besprochenen Pentamminen Komplexwasser zugeschrieben, was, wie wir heute wissen, falsch war. Man könnte daher von vornherein auch annehmen, dass dieser Komplex kein Wasser enthält, die Sulfitogruppe in ihm also 2 Koordinationsstellen ausfüllt.

Die HOFMANN'sche Auffassung wird aber dadurch gestützt, dass er Verbindungen dargestellt hat, in denen der Aquorest durch einen Ionenrest ersetzt ist. Diese Verbindungen sind unlöslich und verhalten sich wie Nichtelektrolyse. Der Ionenrest steht also im Komplex und daraus kann man schliessen, dass auch die Aquogruppe, an deren Stelle er eingetreten ist, im Komplex stand.

Von den Monosulfito-tretrammino-verbindungen ist von HOFMANN die freie Base und sind ferner eine ganze Anzahl Salze dargestellt worden. Die frei Base kristallisiert mit 2 Molekülen Kristallwasser, hat also die Formel:

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_4\,H_2O]\,OH\,.\,2H_2O\,^1,$$

von den einfachen Salzen sind bekannt das Rhodamid, Cyanid und Sulfit:

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_4\,H_2O]\,SCN\,.\,H_2O\,^2$$

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_4\,H_2O]\,CN\,.\,H_2O\,^3$$

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_4)_4\,H_2O]_2\,SO_3\,.\,4H_2O\,^4$$

Für letzteres Salz stellt HOFMANN eine andere Konstitutionsformel auf, ohne sich jedoch auf diese festlegen zu wollen. Er schliesst aus dem Umstand, dass das Salz sich in konz. Salzsäure allmählich im Chloropentamminkobaltichlorid umwandelt, dass es ein gemischtes Pentammin-Triamminsalz ist, ihm also die Formel

---

[1] (R.) S. 386.
[2] (R.) S. 385 u. 390.
[3] (R.) S. 391.
[4] (J.) S. 3867.

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_5]\;[(SO_3)\,Co(NH_3)_3H_2O]\,SO_3\,.\,5H_2O$$

zukommt. Die Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure, bei der durch Herauswerfen der Sulfito- und Aquoreste der Komplex ohnehin weitgehend verändert wird, halte ich nicht für beweisend. Da aber dieses Salz, gleichgültig ob man es nun als Tetrammin- oder gemischtes Triammin-Pentammin auffasst, keinen neuen Typ sondern nur ein weiteres Beispiel bekannter Salzarten bildet, so kommt der Frage nach seiner Konstitution keine principielle Bedeutung zu. Endlich gehören in diese Reihe mehre Doppelsalze, die ebenfalls von HOFMANN zum ersten Male dargestellt wurde, deren Konstitution er aber nicht ergründen konnte. Es ist dies erstens ein Pentammin-Tetrammindoppelsalz

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_5]\;[(SO_3)\,Co(NH_3)_4H_2O]\,SO_3\,.\,2H_2O\,^{1}$$

und zweitens ein Tetrammin-Trisulfitodoppelsalz der Formel:

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_4H_2O]_2\,SO_3\,.\,Na_3[Co(SO_3)_3]\,.\,4H_2O\,^{2}$$

Das erstere ist also ein Doppelsalz, das sich aus den hier schon besprochenen Komplextypen, dem Monosulfitopentammin- und -tetrammin, zusammensetzt. Die Komplextypen, aus denen sich das zweite Salz zusammensetzt, sind das Monosulfitotetrammin und das Kobaltitrisulfit. Salze, die letzteres Ion enthalten, sind in grosser Zahl von BERGLUND dargestellt worden.[3] In ihnen nimmt nach der WERNER'schen Auffassung[4] die Sulfitogruppe im Gegensatz zu dem meisten hier besprochenen Sulfitoamminen unstreitig 2 Koordinationsstellen ein. Für beide Doppelsalze lassen sich freilich auch andere Konstitutionsformeln als die hier vorgeschlagenen aufstellen. Sie führen aber zur Annahme ganz neuer Komplextypen, und zu solchen adhoc-Hypothesen wird man erst greifen, wenn man mit den bekannten Erklärungmöglichkeiten nicht auskommt.

Zu den Monosulfitotetramminen würde nun auch das in der

---

[1] (R.) S. 389 u. (J.) S. 3873.
[2] (J.) S. 3868.
[3] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7, 469 (1874).
[4] WERNER S. 136.

Einleitung schon erwähnte Diäthylendiaminsalz gehören, dem WERNER[1] die Konstitutionsformel

$$[(SO_3)\,Co\,en_2]\,Cl$$

zuschreibt und das »beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in der Hauptsache Violeochlorid gibt». Ebenso geht das entsprechende Bromid mit Bromwasserstoff in Violeobromid über. Danach sollte in diesen Salzen die Sulfitogruppe 2 Koordinationsstellen besetzen. Ich konnte aber bisher keine weiteren Angaben als die hier schon angeführten über die Darstellung, die Analyse und das Verhalten dieser Salze finden. Möglich, dass spätere, im WERNER'schen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen zeigten, dass diese anfänglich angenommenen Konstitutionsformeln nicht länger haltbar sind. Aus diesem Grunde blieben diese Salze hier unberücksichtigt.

Wir kommen nun zu dem schon erwähnten Monosulfitotetrammin, bei dem die Aquogruppe durch einen ionogenen Rest ersetzt ist, dem Nitrit:

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_4(NO_2)].$$

Es wurde zuerst von HOFMANN[2] erhalten, der auch seine Konstitution richtig erkannte und den Nachweis führte, dass es ein Nichtelektrolyt ist.

Von den *Triamminen* ist bisher ein einziges Salz hergestellt worden, das Sulfit:

$$[(SO_3)\,Co(NH_3)_3H_2O]_2SO_3 . H_2O\,^3.$$

HOFMANN, der es zuerst beschrieb, gab keine Konstitutionsformel, sondern sagte nur, dass es sich um ein Triammin- oder ein Aquotriammin handelt. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser lässt es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass das Salz unter die später noch zu besprechenden Trisulfite zu zählen ist. Die Existenz dieses Verbindungstypus ist also durchaus nicht sichergestellt. Daher kann man auch nicht mit Bestimmtheit

[1] WERNER S. 349.
[2] (R.) S. 393.
[3] (J.) S. 3871.

sagen, ob ein von HOFMANN geschriebenes Doppelsalz ihm zugehört oder nicht. HOFMANN hat für dieses Salz die Formel

$$Na_2Co_3(NH_3)_6(SO_3)_6 \cdot 6H_2O$$ [1]

aufgestellt, die 11 positive und 12 negative elektrochemische Wertigkeiten enthält und daher dem Gesetz der Elektroneutralität der Komplexsalze[2] widerspricht. Nehmen wir, wie es der Darstellung dieses Salzes nach sehr wahrscheinlich ist, an, dass es ein saures Salz ist, so kann man es als ein Doppelsalz des Monosulfito-triammines und des Trisulfites aufzufassen:

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_3H_2O]_2SO_3 \cdot Na_2H\,[Co\,(SO_3)_3] \cdot 4H_2O.$$

Es hätte also eine ähnliche Zusammensetzung wie das S. 6 beschriebene Salz, mit dem es auch nach HOFMANN nahe verwandt ist.

Nehmen wie die hier aufgestellten Formeln zunächst als richtig an, so würde, wenn der Monosulfitokomplex an Ammoniak verarmt, beim Triammin plötzlich ein Umklappen der Sulfitogruppe erfolgen. Während sie bei den bisher besprochenen Salzen nur *eine* Koordinationsstelle innehatte, besetzt sie jetzt, da ein Mangel an komplexbildenden Gruppen eintritt, *zwei*. Es ist aber auch eine andere Auffassung möglich. Infolge des Mangels an komplexbildenden Gruppen kann beim Triammin plötzlich ein Zusammenbruch des Komplexes erfolgen. Die Koordinationszahl springt von 6 auf 4 oder, was das gleiche ist, die früher hexaedrische Molekülgruppierung um das Centralatom lagert sich in eine tetraedrische um. Die Sulfitgruppe nimmt aber in dem neuen Komplex genau wie in dem früheren 1 Koordinationsstelle ein. Unter dieser Voraussetzung kämen den oben genannten Salzen die folgenden Konstitutionsformeln zu:

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_3]_2SO_3 \cdot 3H_2O$$

und

$$[(SO_3)\,Co\,(NH_3)_3]_2SO_3 \cdot Na_2H[Co\,(SO_3)_3] \cdot 6H_2O.$$

---

[1] (J.) S. 3868.

[2] RIESENFELD, Anorganisch chemisches Praktikum 5. Auflage. Leipzig 1923, S. 64.

Diese beiden Auffassungen sollen zunächst als gleichberechtigt einander gegenübergestellt werden. Wir werden später auf ein analoges Verhalten bei den Disulfitodiamminen stossen und werden dort sehen, dass die erste der hier wiedergegebenen Auffassungen wahrscheinlich die richtigere ist.

Monosulfito-*dia-* oder- *monammine* des Kobalts sind bisher nicht bekannt.

Disulfitosalze.

Disulfito-*pentammine* sind nicht bekannt. Die interessantesten Disulfitosalze sind die Disulfito-*tetrammine,* die den Anionenrest

$$[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_4]'$$

enthalten. Derartige Salze hat WERNER zuerst dargestellt; nämlich das wasserfreie Kaliumsalz, die Kristallwasser haltigen Natrium-, Ammonium- u. Rubidiumsalze und das Lithium- u. Caesiumsalz, die nur in Doppelsalzen mit Ammoniumsulfit bekannt sind. Zu diesen Salzen hat HOFMANN noch mehrere neue hinzugefügt: ein wasserfreies Ammoniumsalz, ein Natriumsalz mit höherem Kristallwassergehalt und je ein Natrium- u. Ammoniumsalz, die einer neuen Reihe angehören. HOFMANN bezeichnet die ersten als *Cis-*, die zweiten als *Transsalze.* Schliesslich hat PETRICH noch das Ammoniumsalz in wasserfreier Form und je ein Diäthylen- und ein Propylendiaminsalz dargestellt, die alle drei zur Transreihe gehören. Ehe auf diese Isomerie näher eingegangen werde, seien zunächst die bisher bekannten Salze dieser beiden Reihen übersichtlich zusammengestellt.

Cisreihe.

$K[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_4]$ [1], $Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_4] \cdot H_2O$ [2],

$Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_4] \cdot 2H_2O$ [3], $Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$ [4],

[1] (G.) S. 416.
[2] (R.) S. 395.
[3] (R.) S. 395; (G.) S. 414; (J.) S. 3862.
[4] (J.) S. 3863.

$NH_4[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]$ [1], $NH_4[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,3H_2O$ [2],

$Rb[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,.\,2H_2O$ [3],

$2Li[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,.\,(NH_4)_2SO_3$ [4],

$Cs[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,.\,2(NH_4)_2SO_3\,.\,2H_2O$ [5].

Transreihe.

$Na[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,.\,4H_2O$ [6], $NH_4[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]$ [7]

$NH_4[(SO_3)_2\,Co(NH_3)_4]\,.\,4H_2O$ [8],

$NH_4[(SO_3)_2\,Co\,en_2]$ [9], $NH_4[(SO_3)_2\,Co\,pn_2]$ [10].

HOFMANN hat also je 2 Natrium- und Ammoniumsalze erhalten, die verschiedene Farbe, Löslichkeit und chemische Eigenschaften haben und sich nicht leicht in einander umwandeln. Er sagt weiter: »Diese Isomerie durch Annahme von Polymerie oder Schwefligsäureisomerie erklären zu wollen, erscheint uns unbefriedigend, da die Unterschiede im Verhalten der beiden Körper gegen Salzsäure und Schwefelsäure zu bedeutend sind, und da die spezifischen Reagenzien auf Schwefligsäure in beiden Fällen übereinstimmend wirken». In Analogie zu den von WERNER untersuchten Dinitrotetramminen nimmt er daher eine Cis-Transisomerie an und schreibt den braunen, schwerlöslichen Salzen die 1, 2- und den gelben, leichtlöslichen die 1, 6-Stellung zu.

So einleuchtend diese Auffassung HOFMANN's auch ist, so liegt noch kein strikter Beweis für die Cis-Transisomerie vor. Um einen solchen zu erbringen, ging PETRICH vom Diäthylendiaminsalz der Transreihe aus. Dieses darf keine Spiegelbild-

[1] (R.) S. 383.
[2] (R.) S. 394; (G.) S. 412; (J.) S. 3858.
[3] (G.) S. 417.
[4] (G.) S. 418.
[5] (G.) S. 420.
[6] (J.) S. 3864.
[7] s. S. 14.
[8] (J.) S. 3860.
[9] s. S. 15.
[10] s. S. 16.

isomerie aufweisen, während dies beim Cissalze der Fall sein sollte. PETRICH stellte das Diäthylendiamin-strychninsalz her und liess dieses fraktioniert kristallisieren. Dabei fand keine Zerlegung statt. Dies ist freilich nur ein indirekter Beweis. Ein direkter Nachweis der Cis-Trans-Isomerie steht noch aus.

Wir kommen nunmehr zu den *Triamminen,* von denen die freie Säure und das Natriumsalz von HOFMANN dargestellt sind:

$$H[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_3H_2O]\,.\,2H_2O\ ^{1}$$

$$Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_3H_2O]\,.\,2H_2O\ ^{2}$$

$$Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_3H_2O]\,.\,3H_2O\ ^{3}$$

$$Na[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_3H_2O]\,.\,6H_2O\ ^{4}.$$

HOFMANN hat die nahe Beziehung dieser 3 Salze zu einander nicht erkannt oder wenigstens nicht darauf hingewiesen.

Ein *Diammin* dieser Reihe hat zum ersten Male PETRICH erhalten:

$$NH_4[(SO_3)_2\,Co\,(NH_3)_2]\ ^{5}.$$

Der Fall liegt dem schon besprochenen der Monosulfito-triamminsalze ganz analog. Wir können die Konstitution dieses Komplexes in 2 verschiedenen Weisen erklären. Aus Mangel an koordinativen Gruppen ist wieder entweder der hexaedrische Bau des Komplexes zusammengebrochen und hat sich in einen tetraedrischen ‚umgelagert oder aber es sind die Sulfitreste gezwungen worden 2 Koordinationsstellen an Stelle von einer einzunehmen. Im ersteren Falle gibt es ein einziges Salz dieser Formel, das optisch nicht spaltbar ist. In letzterem Falle muss es 2 isomere Salze gehen ein Cis- und ein Transsalz, von dem das Cissalz wieder in 2 optisch aktive Formen zerlegt werden kann. Es gelang nun PETRICH nur ein einziges Salz zu isolieren und der Versuch dieses Salz nach Umwandlung in das Strychninsalz zu spalten misslang. Dies

---

[1] (J.) S. 3872.
[2] (J.) S. 3872.
[3] (R.) S. 397.
[4] (R.) S. 396.
[5] s. S. 17.

würde zu Gunsten des tetraedrischen Baues des Komplexes sprechen. Dann sollten sich aber die beiden Ammoniakgruppen durch eine Diäthylendiamingruppe ersetzen lassen. Der Versuch dies durchzuführen misslang aber auch. So muss man denn das von PETRICH dargestellte Salz als das Transsalz mit hexaedrischem Komplexbau ansehen, in dem die Sulfitgruppen 2 Koordinationsstellen besetzt halten. Die Richtigkeit dieser Auffassung gelang es PETRICH dadurch zu erweisen, dass er durch Ersetzung der beiden Sulfitogruppen durch 2 Oxalatogruppen das Salz in das Ammonium-diammino-dioxalato-kobaltiat überführte, für das der Autor in Gemeinschaft mit R. KLEMENT früher die Trans-Konfiguration nachgewiesen hatte.[1]

Monammine dieser Reihe sind bisher nicht bekannt.

Trisulfitosalze.

Von den Trisulfitosalzen kennt man weder *Penta-* noch *Tetrammine*. Die *Triammine* sind zuerst von PETRICH erhalten worden. Er stellte ein Ammonium- und ein Kobaltsalz her:

$$(NH_4)_3[(SO_3)_3\,Co\,(NH_3)_3]^{\,2},\quad Co\,[(SO_3)_3\,Co\,(NH_3)_3]^{\,2},$$

die beide wasserfrei kristallisieren. Untersuchungen über die Konstitution dieser Salze stehen noch aus.

Ein *Diamminsalz* mit verschiedenem Wassergehalt hat HOFMANN dargestellt

$$Co\,[(SO_3)_3\,Co\,(NH_3)_2\,H_2O]\,.\,2H_3O\,^3,$$

$$Co\,[(SO_3)_3\,Co\,(NH_3)_2\,H_2O]\,.\,4H_2O\,^3,$$

aber die Konstitution dieses Salzes nicht richtig erkannt. Wie von den Mono- und Disulfitosalzen so sind auch von den Trisulfitosalzen bisher keine *Monammine* bekannt. Dagegen kennt man viele *amminfreie Trisulfite*. Auf diese sei hier nicht näher eingegangen, da sie streng genommen nicht zum Thema dieser

[1] RIESENFELD und KLEMENT, Zeitschr. f. allgem. u. anorg. Chem. *124*, 11 (1922).

[2] s. S. 19.

[3] (R.) S. 382.

Untersuchung gehören. Sie seien hier nur deshalb erwähnt, weil sich bei ihnen aus Mangel an koordinativen Gruppen der Umschlag vollzogen hat und die Sulfitogruppe 2 koordinative Bindungsstellen besetzt. Bei diesen Salzen hat man nicht die Wahl, ob man einen tetraedrischen oder hexaedrischen Bau annehmen will. Die hier sicher 2 Koordinationsstellen besetzenden Sulfitogruppen können nur hexaedrisch angeordnet sein. Auch dies spricht zu Gunsten der für wahrscheinlicher erklärten Auffassung der Monosulfito-triammine und Disulfito-diammine als ebenfalls hexaedrisch gebaute Komplexsalze mit 2 Koordinationsstellen besetzenden Sulfitgruppen.

Experimenteller Teil.

Die experimentellen Untersuchungen wurden von Herrn WALTHER PETRICH am *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin* ausgeführt.

Pentammino-monosulfito-kobalti-sulfit.

$$[Co(NH_3)_5SO_3]_2SO_3 . 2H_2O.$$

20 g Kobaltchlorür ($CoCl_2 . 6H_2O$) werden in 60 ccm konz. (25 %-igem) Ammoniakwasser gelöst. Die Lösung giesst man in eine grosse Gaswaschflasche und leitet zur Oxydation des Kobalts 4 Stunden lang einen kräftigen Luftstrom durch die Lösung. Dann leitet man unter Eiskühlung solange Schwefeldioxyd in langsamem Strome ein, bis die Lösung gesättigt ist. Man filtriert den gegebenenfalls hierbei entstehenden Niederschlag ab und gibt weitere 10 ccm konz. Ammoniakwasser hinzu. Nach 6—8 Stunden hat sich ein cremefarbener Niederschlag abgesetzt, den man absaugt und erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther auswäscht. Das zurückbleibende trockne Pulver löst man in viel 5 %-igem Ammoniakwasser, indem man dabei bis zum Sieden erwärmt. Schliesslich wird die Lösung nochmals filtriert. Aus dem Filtrate kristallisiert das Salz in dunkelbraunen, prismatischen Kristallen. Sie werden abgesaugt und wie oben gewaschen und getrocknet.

0,4306 g Subst. ~ 0,2396 g $CoSO_4$.
0,3525 g Subst. ~ 0,4342 g $BaSO_4$.
0,3917 g Subst. ~ 68,71 ccm 0,1 n. H_2SO_4.

$[Co(NH_3)_5SO_3]_2SO_3 \cdot 2H_2O$:		Co	SO_3	NH_3	H_2O a. d. Diff.
Mol.-Gew. 564,5	Ber.	20,89	42,55	30,17	6,39
	Gef.	21,17	42,25	29,82	6,66.

Löst man das Salz in möglichst wenig Wasser, so dass noch ein Teil ungelöst zurückbleibt, gibt dann die zur Ersetzung der Sulfitogruppen theoretisch erforderliche Menge konz. Salzsäure hinzu und erwärmt allmählich bis zum beginnenden Sieden, so schlägt die Farbe der anfangs dunkelrotbraunen Lösung in indigoblau um. Beim Erkalten scheidet sich ein blauviolettes Kristallpulver aus. Dasselbe wird abfiltriert, ausgewaschen und zur Umkristallisation von neuem in 2 %-igem Ammoniakwasser gelöst. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet sich ein violettrotes Kristallpulver aus, welches das charakteristische Aussehen des Pentammino-monochloro-kobaltichlorids (Purpureochlorids) besitzt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde es zur Identifikation analysiert.

0,3504 g Subst. ~ 0,1764 g $CoSO_4$.
0,4211 g » ~ 0,5915 g AgCl.
0,3124 g » ~ 50,95 cmm 0,1 n. H_2SO_4.

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \cdot 3H_2O$:		Co	Cl	NH_3	H_2O a. d. Diff.
Mol.-Gew. 304,6	Ber.	19,36	34,93	27,96	17,75
	Gef.	19,15	34,75	27,73	18,37.

Ammonium-tetrammino-transdisulfito-kobaltiat.

$(NH_4)[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$.

20 g Kobaltchlorür werden in 200 ccm 10 %-igem Ammoniakwasser gelöst und wie oben oxydiert. Der hierbei entstandene, schwarzgrüne Niederschlag wird abfiltriert. In das Filtrat leitet man unter Eiskühlung in langsamem Strome bis zur Sättigung Schwefeldioxyd ein. Der anfangs entstandene, hellbraune Niederschlag geht hierbei allmählich wieder in Lösung. Aus dieser Lösung kristallisiert bei sorgfältiger Eiskühlung

binnen 24 Stunden ein hellgelbes Kristallpulver. Dasselbe wird abgesaugt, erst mit Wasser, das 2 % Schwefelsäure enthält, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus der Mutterlange fällt auf Alkoholzusatz eine weitere Menge des Salzes aus, die ebenso behandelt wird. Zur Umkristallisation löst man das Salz vorsichtig auf dem Wasserbade (die Temperatur der Lösung darf nicht über 60° steigen) in möglichst wenig 10 %-igem Ammoniakwasser, filtriert und lässt wie oben kristallisieren. Das Disulfitosalz bildet hellgelbe, sechseckige Kristallblättchen.

0,3298 g Subst. : 0,1692 g $CoSO_4$.
0,2240 g » : 0,3437 g $BaSO_4$.
0,2405 g » : 39,58 ccm 0,1 n. H_2SO_4.

$(NH_4)[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$:		Co	SO_3	NH_3
Mol.-Gew. 305,2	Ber.	19,32	52,45	27,90
	Gef.	19,52	52,63	27,97

Ammonium-diäthylendiamino-transdisulfito-kobaltiat.

$$NH_4[Coen_2(SO_3)_2].$$

4 g Ammonium-tetrammino-transdisulfito-kobaltiat werden in 12 ccm einer 20 %-igen, wässrigen Diäthylendiaminlösung aufgeschlemmt und langsam bis 60° erwärmt. Ammoniak entweicht und das Salz löst sich mit dunkelroter Farbe. Man setzt die Erwärmung fort, bis alles Ammoniak entwichen ist. Allmählich beginnt sich ein seidenglänzender, fein kristallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nun lässt man erkalten, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus. Zur Reinigung wird er in 2 %-iger Essigsäure umkristallisiert. Das Salz scheidet sich hierbei in gelben, viereckigen Kristallblättchen ab, die wie oben abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das Salz ist in kaltem Wasser schwerlöslich.

0,2339 g Subst. ~ 0,1024 g $CoSO_4$.
0,2217 g » ~ 0,2882 g $BaSO_4$.
0,1971 g » ~ 33,60 ccm N_2 (17°, 738 mm Hg).

$(NH_4)[Coen_2(SO_3)_2]$:		Co	SO_3	N_2
Mol.-Gew. 357,3	Ber.	16,50	44,81	19,60
	Gef.	16,65	44,59	19,46

4 g dieses Salzes löst man in 25 ccm heissem Wasser, andererseits löst man 7 g Strychninnitrat in 250 ccm heissem Wasser. Diese beiden Lösungen werden zusammengegeben und mit Eiskochsalzlösung abgekühlt. Es kristallisiert das Strychninsalz aus. Dieses wird abgesaugt mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Dann wird eine 0,5 %-ige wässrige Lösung dieses Salzes hergestellt und ihre optische Drehung in einem 20 cm langen Rohre bestimmt. Man erhält die Werte

$$\alpha_G = -0{,}28^\circ \quad [\alpha]_G = -28^\circ \quad [M]_G = -204^\circ.$$

2 g dieses Salzes werden bei 60° in 300 ccm 50 %-igem, wässrigem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich allmählich ein Kristallpulver aus, das von Zeit zu Zeit von der Lösung durch Filtration abgetrennt wird. Im ganzen werden 4 Fraktionen erhalten. Von der 1. und 4. wird je eine 0,2 %-ige Lösung hergestellt und die optische Drehung im 20 cm langen Rohre bestimmt. Hierbei werden die folgenden Werte erhalten:

1. Fraktion $\alpha_G = -0{,}12^\circ \quad [\alpha]_G = -30^\circ \quad [M]_G = -219^\circ$

4. » $\alpha_G = -0{,}12^\circ \quad [\alpha]_G = -30^\circ \quad [M]_G = -219^\circ.$

Eine mittlere Fraktion wird analysiert. 0,3059 g Subst. geben 0,0646 g $CoSO_4$. Strych. $H[Coen_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$ Mol.-Gew. 728,3 Co ber. 8,10 % gef. 8,03 %.

Eine Fraktionierung in 2 Salze verschiedenen Drehvermögens war also nicht erzielt worden.

Ammonium-dipropylendiamin-transdisulfito-kobaltiat.

$$NH_4[Copn_2(SO_3)_2].$$

5 g Ammonium-tetrammino-transdisulfito-kobaltiat werden in 5 ccm Wasser aufgeschlemmt. Hierzu gibt man etwas mehr als die theoretisch notwendige Menge Propylendiamin. Schon bei 30° geht das Tetramminsalz unter stürmischem Entweichen von Ammoniak in Lösung. Man verfährt im übrigen genau so wie bei der Darstellung der Diäthylendiaminsalzes.

0,8030 g Subst. ~ 0,3274 g $CoSO_4$.
0,4104 g » ~ 0,4942 g $BaSO_4$.
0,1614 g » ~ 0,1163 g C und 0,0925 g H_2O.
0,2113 g » ~ 33,50 ccm N_2 (24°, 748 ccm Hg).

$(NH_4)[Copn_2(SO_3)_2]$:	Co	SO_3	C	H_2	N_2
Mol.-Gew. 365,3 Ber.	15,30	41,54	18,69	6,28	18,18
Gef.	15,51	41,30	19,66	6,41	17,93

Ammonium-transdiammino-disulfito-kobaltiat.

$(NH_4)[Co(NH_3)_2(SO_2)_2]$.

Ammonium-tetrammino-cisdisulfito-kobaltiat, das nach der von WERNER gegebenen Vorschrift[1] dargestellt war, wurde im Trockenschrank auf 150° erhitzt. Hierbei tritt ein Farbenumschlag von Rosa nach Blau ein. Die dabei beobachtete Gewichtsabnahme beweist, dass das Salz nicht nur sein Kristallwasser sondern auch 2 Moleküle Ammoniak verloren hat, also von einem Tetrammin in ein Diammin übergegangen ist:

0,7497 g Subst. zeigten 0,1846 g Gewichtsabnahme. Für den Übergang von $(NH_4)[Co(NH_3)_4(SO_3)_2] \cdot 3H_2O$ in $(NH_4)[Co(NH_3)_2(SO_3)_2]$ ber. 24,53 %, gef. 24,62 %.

Das so dargestellte Diammin wurde analysiert:

0,5811 g Subst. ~ 0,3356 g $CoSO_4$.
0,4937 g » ~ 0,8469 g $BaSO_4$.
0,5624 g » ~ 62,51 ccm 0,1 n. H_2SO_4.

$NH_4[Co(NH_3)_2(SO_3)_2]$:	Co	SO_3	NH_3
Mol.-Gew. 271,2 Ber.	21,75	59,07	18,81
Gef.	21,97	58,83	18,90

Man löst 2 g des Salzes in 15 ccm kalten Wassers und 2,5 g Strychnin in 40 ccm Wasser von 80° und gibt beide Lösungen zusammen. Es fällt ein metallisch glänzender, hellbrauner Niederschlag aus. Nach völligem Erkalten der Lösung wird derselben abgesaugt, gewaschen u. getrocknet. 1 g dieses Salzes wird in 300 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Was-

[1] (G.) 413.

ser und Aceton auf dem Wasserbade gelöst und langsam auskristallisieren gelassen. Das Salz kristallisiert in langen, dünnen Nadeln. Es werden 4. Fraktionen gewonnen, von denen die erste und letzte zur Bestimmung der optischen Drehung, eine mittlere zur Analyse benutzt werden.

0,4016 g Subst. ~ 0,0979 g $CoSO_4$

Strych. $H[Co(NH_3)_2(SO_3)_2] \cdot 2H_2O$ Mol.-Gew. 624,2

Co. Ber. 9,45 Gef. 9,77.

Die 0,1 %-ige Lösung gibt in 20 cm langen Rohre die folgenden optischen Drehwerte:

1. Fraktion $\alpha_G = -0{,}14^\circ$ $[\alpha]_G = -70^\circ$ $[M]_G = -437^\circ$

4. » $\alpha_G = -0{,}14^\circ$ $[\alpha]_G = -70^\circ$ $[M]_G = -437^\circ$.

10 g fein pulverisiertes Diamminsalz werden mit 15 g ebenfalls fein pulverisierter, kristallisierter Oxalsäure innig vermischt. Diese Mischung trägt man in 100 ccm Wasser ein und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade auf 50°—60°. Nach etwa 3 Stunden wird die Lösung filtriert und in 200 ccm 80 %-igen Alkohol gegossen, der vorher mit Chlorammonium gesättigt war. Diese Lösung wird nochmals auf 50°—60° erwärmt und während dessen werden 10 g fein pulverisiertes Ammoniumchlorid hinzugefügt. Nach einer $^1/_2$ Stunde lässt man erkalten. Im Verlauf weniger Stunden scheiden sich 4—5 g eines violetten Kristallpulvers ab. Das Salz wird abgesaugt, erst mit 80 %-igem und dann mit 96 %-igem Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man das Salz in möglichst wenig kaltem Wasser, filtriert den unlöslichen Rückstand ab, versetzt mit dem doppelten Volumen kalt mit Ammoniumchlorid gesättigten, 80 %-igen Alkohol. Nach 2 Stunden saugt man das ausgefallene Kristallpulver ab, wäscht wie oben mit Alkohol und lässt das Salz an der Luft trocknen. Das Salz ist mit dem von RIESENFELD und KLEMENT beschriebenen[1] identisch.

$(NH_4)[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]H_2O$:		Co
Mol.-Gew. 305,11	Ber.	19,33
	Gef.	19,47.

[1] Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. *124*, 12 (1922).

Ammonium-triammino-trisulfito-kobaltiat.

$$(NH_4)_3[Co(NH_3)_3(SO_3)_3].$$

10 g Kobaltchorür werden in 30 ccm 7 %-igem Ammoniakwasser gelöst und wie oben oxydiert. Der hierbei sich ausscheidende, schwarzgrüne Niederschlag wird durch Zugabe von 5 ccm 25 %-igem Ammoniakwasser und gelindes Erwärmen teilweise in Lösung gebracht. Dann wird die Lösung filtiert, und es wird unter guter Eiskühlung bis zur Sättigung in sehr langsamem Strome Schwefeldioxyd eingeleitet. Hierbei scheidet sich ein gelbbraunes Pulver ab, das abgesaugt wird. Es ist dies das im folgenden zu beschreibende Kobalti-triammino-trisulfito-kobaltiat. Das klare, rotbraune Filtrat wird bei 12 mm Druck unter Erwärmen auf 40—50° etwa auf die Hälfte eingeengt. Hierbei scheidet sich von neuem etwas Kobaltikobaltiat ab, das wieder durch Filtration aus der Lösung entfernt wird. Das klare Filtrat gibt man in einen Erlenmeyerkolben, den man durch einen Korken verschliesst. Nach 3 Tagen etwa haben sich 4,5 g eines in braunroten, 8-eckigen, kurzen Säulen kristallisierenden Salzes abgeschieden.

0,1974 g Subst. ~ 0,0768 g $CoSo_4$.
0,1588 g » ~ 0,2782 g $BaSO_4$.
0,1561 g » ~ 22,14 ccm 0,1 n. HCl.

$(NH_4)_3[Co(NH_3)_3(SO_3)_3]$:		Co	SO_3	NH_3
Mol.-Gew. 404,3	Ber.	14,58	59,40	25,42
	Gef.	14,79	60,09	24,11

Kobalti-triammino-trisulfito-kobaltiat.

$$Co[Co(NH_3)_3(SO_3)_3].$$

Man verfährt wie bei dem vorhergehenden Präparat. Das dabei erhaltene gelbbraune Pulver wäscht man mit Wasser vollkommen säurefrei, dann mit Alkohol und Äther, und trocknet es im Schwefelsäure-Exsikkator. Die Ausbeute beträgt 4,5 g. Das Salz ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Konzentrierte Salzsäure und Natronlauge wirken in der Kälte nicht ein, in der Hitze zersetzen sie den Komplex, die Salzsäure unter Schwefeldioxyd-, die Natronlauge unter Ammoniakentwicklung.

0,3543 g Subst. ~ 0,2663 g $CoSO_4$.
0,7435 g » ~ 1,2829 g $BaSO_4$.
0,4868 g » ~ 31,98 ccm 0,1 n H_2SO_4.

$Co[Co(NH_3)_3(SO_3)_3]$:	Co	SO_3	NH_3
Mol. Gew. 409,2 Ber.	28,82	58,69	12,49
Gef.	28,59	59,18	11,17

Zusammenfassung.

Die Konstitutionsformeln aller bisher dargestellten Amminokobaltisulfite lassen sich auf einige wenige, verhältnismässig einfach gebaute Grundtypen zurückführen, wie sich am besten aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung ergibt:

Ammino-Gruppen	Sulfito-Gruppen		
	1	2	3
0	—	—	$[Co(\mathbf{SO_3})_3]'''$
1	—	—	—
2	—	$[(\mathbf{SO_3})_2 Co(NH_3)_2]'$	$[(SO_3)_3 Co(NH_3)_2H_2O]'''$
3	$[(\mathbf{SO_3})Co(NH_3)_3H_2O]^{\cdot}$	$[(SO_3)_2 Co(NH_3)_3H_2O]'$	$[(SO_3)_3 Co(NH_3)_3]'''$
4	$[(SO_3)Co(NH_3)_4H_2O]^{\cdot}$ $[(SO_3)Co(NH_3)_4NO_2]$	$[(SO_3)_2 Co(NH_4)_4]'$ $[(SO_3)_2 Co\,en_2]'$ $[(SO_3)_2 Co\,pn_2]'$	—
5	$[(SO_3)Co(NH_3)_5]^{\cdot}$ $[(HSO_3)Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	—	—

Die fett gedruckten Sulfitgruppen besetzen *zwei*, die übrigen *eine* Koordinationsstelle.

Die elektrochemisch zweiwertige Sulfitgruppe besetzt in den Komplexsalzen der Schwermetalle genau so wie in den Komplexsalzen der Edelmetalle im allgemeinen nur *eine* Koordinationsstelle. Nur bei denjenigen Salzen, bei denen auf andere Weise alle Koordinationsstellen nicht besetzt werden können,

geht entweder die Koordinationszahl von 6 in 4 über oder nimmt die Sulfitgruppe 2 Koordinationsstellen ein. Ein Überspringen der Koordinationszahl von 6 zu 4 bedeutet physikalisch die Umlagerung der hexaedrischen Anordung der Molekülgruppen um das Zentralatom in eine tetraedrische. Es wird gezeigt, dass man auf chemischem Wege die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten experimentell erbringen kann. Die bisher angestellten Versuche sprechen für die Auffassung, dass der hexaedrische Bau erhalten bleibt, die Sulfitogruppen aber umklappen und nummehr 2 Koordinationsstellen besetzen. Diese Versuche mussten vor ihrem Abschluss aus äusseren Gründen unterbrochen, sollen aber, sobald sich Gelegenheit dazu bietet, wieder aufgenommen werden.

Tryckt den 8 oktober 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 7.

Dampfdruckmessungen an reinem Ozon.

Von

E. H. RIESENFELD und M. BEJA.

Mit 6 Figuren im Text.

Mitgeteilt am 6. Juni 1923 durch H. G. SÖDERBAUM und S. ARRHENIUS.

Nachdem dem einen von uns in Gemeinschaft mit G. SCHWAB zum ersten Male die Reindarstellung des Ozons gelungen war[1] und es sich erwiesen hatte, dass man bei Anwendung äusserster Vorsicht ohne grosse Gefahr die physikalischen Konstanten dieses Stoffes genau bestimmen kann[2], wagten wir uns noch einen Schritt weiter und versuchten nun die Dampfdruckkurve des Ozons in einem möglichst grossen Intervall festzulegen. Kennt man die Dampfdruckkurve eines Stoffes, so kann man bekanntlich seine »chemische Konstante» berechnen. Es ist dies nicht die einzige, aber wohl die zur Zeit wichtigste Folgerung, die man aus der Kenntnis der Dampfdruckkurve ziehen kann. Sie charakterisiert zur Genüge die fundamentale Bedeutung derselben für das gesamte chemische Verhalten eines Stoffes.

Als wir unsere Versuche begannen, war über den Dampfdruck des Ozons nur das folgende bekannt. Bei der Temperatur der fl. Luft beträgt nach GOLDSTEIN[3] der Dampfdruck

[1] Ber. d. dtsch. chem. Ges. *55*, 2088 (1922). Die Arbeit wird im folgenden als »Ber.» zitiert.

[2] Ztschr. f. Physik *11*, 12 (1922); im folgenden als »Phys.» zitiert.

[3] Ber. d. dtsch. chem. Ges. *36*, 3045 (1903).

etwa 0,1 mm Quecksilber. Der Dampfdruck von 760 mm Quecksilber (Siedepunkt) wird erreicht nach OLSZEWSKY[1] bei einer Temperatur von — 106° und nach TROOST[2] bei einer Temperatur von — 119°. Die Lage des Siedepunktes war also nicht sicher bekannt. Die Angabe GOLDSTEIN's ist, da weder die Temperatur noch der Druck exakt bestimmt sind, für weitere Berechnungen ebenfalls nicht verwendbar. In Gemeinschaft mit SCHWAB bestimmte dann der eine von uns den Siedepunkt zu — 112°,3 C.[3] Wir stellten uns nunmehr die Aufgabe, den Druck im Gebiete von etwa 4 mm—800 mm genau festzulegen. Dies war mit einer einheitlichen Apparatur möglich. Für höhere und tiefere Drucke bedarf es einer Abänderung der Versuchsanordnung. Die Messungen wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt, die Berechnungen im Kgl. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut för Fysikalisk kemi angestellt.

Reindarstellung des Ozons.

Die zur Darstellung des Ozons benutzte Apparatur wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch entwickelt. Als Elektrolyseur diente ein Glaszylinder (A), in den ein Glashut (B), der auf drei angeschmolzenen Glasfüssen ruhte, tauchte. Innerhalb dieses Glashutes war als Anode ein breiter Streifen Bleiblech angebracht. Um den Glashut herum wurde als Kathode ein Bleirohr spiralförmig herumgeführt. Der Elektrolyseur wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Zur Kühlung strömte Wasser durch das Bleirohr. Es war hierzu an die Wasserleitung angeschlossen. Drei solche Elektrolyseure wurden hintereinander geschaltet, und mit einem Vorschaltwiderstand wurde die Stromstärke reguliert, die meist in dem Bereiche von 3—5 Amp. gehalten wurde. Der entwickelte Sauerstoff durchströmte zunächst ein mit Watte gefülltes U-Rohr (C), in welchem die mitgerissene Schwefelsäure zurückgehalten wurde. Dann sammelte er sich in einer etwa 5 Liter fassenden Vorratsflasche (D), auf deren Boden sich eine Schicht gekörntes Chlorcalcium befand, das zur Vortrocknung des feuchten Sauer-

[1] Wiener Akad.-Ber. *95*, 253 (1887).
[2] Compt. rend. *126*, 1751 (1898).
[3] Ber. S. 2095.

stoffs diente. Von dort strich er über ein mit Platinasbest beschicktes elektrisch auf ca. 350° geheiztes Rohr (E), das den durch den Elektrolyten in das Anodengas hinüberdiffundierten Wasserstoff und bei der Elektrolyse entstandenes Ozon zerstörte. Ersteres ist erforderlich, da der Wasserstoff im Ozonisator Wasser bildet und Feuchtigkeit die Ozonbildung bekanntlich erheblich herabsetzt. Das Ozon musste zerstört werden, da dieses das Quecksilber in den Messapparaten (H) und (J) angreift. Nun wurde das Gas sorgfältig durch Chlorcalcium (F) und Phosphorpentoxyd (G) getrocknet und ging durch einen Strömungsmesser (H) und an einem Manometer (J) vorbei in den Ozonisator (L). Zwischen Manometer und Ozonisator war noch ein Natronkalkrohr (K) angebracht, welches das Zurückdiffundieren des Ozons aus dem Ozonisator verhinderte.

Als Ozonisator dienten vier hintereinander geschaltete Siemens-Röhren von der üblichen Form. (In der Figur ist der Einfachheit halber nur eine gezeichnet.) Innere sowie äussere Belegung bildete verdünnte Schwefelsäure. Die innere Belegung wurde zur Kühlung durch eine mit Pressluft betriebene sog. Mammutpumpe so in Zirkulation gebracht, dass sie eine längere Strecke ausserhalb des Ozonisators zurücklegte und dabei immer wieder Zimmertemperatur annahm. Die elektrischen Entladungen im Ozonisator wurden durch einen Wechselstrom von 8000 Volt und einer Frequenz von 500 Wechsel pro Sek. erzeugt. Derselbe wurde einem Transformator, durch dessen Primär-

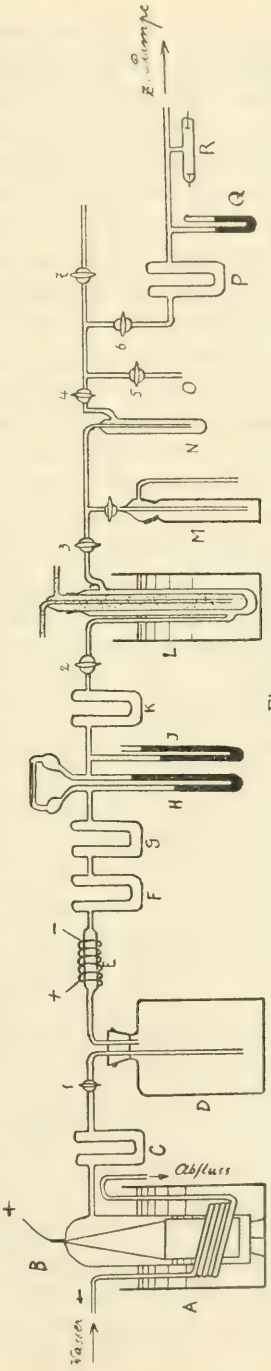


Fig. 1.

wicklung ein Wechselstrom von 220 Volt Spannung floss, entnommen. Die Stromstärke im Primärkreis betrug bis zu 0,8 Amp. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit lieferte der Ozonisator bis zu 8 % Ozon.

Zur massanalytischen Kontrolle des vom Ozonisator kommenden Gases war hinter dem Ozonisator eine seitlich abzweigende Waschflasche (M) angebracht. Aus dem Ozonisator strömte das Gas in die Verflüssigungsapparatur (N) und von dieser in eine kapillare Zapfstelle mit Hahn (O). An diese war die Pumpenanordnung angeschlossen, die aus einem Pumpenaggregat nach LANGMUIR-VOLMER bestand, dem eine Wasserstrahlpumpe als Vorpumpe diente. (In der Figur ist die Pumpenanordnung nicht gezeichnet.) Zwischen Verflüssigungsapparatur und Pumpenanordnung befanden sich ein geschlossenes abgekürztes Manometer (Q) und davorgeschaltet ein mit Natronkalk gefülltes Rohr (P), welches verhinderte, dass hochprozentiges Ozon an das Manometer und in die Pumpen kam. Eine kleine Geissler-Röhre (R) diente zur Beobachtung des Vakuums. Das Pumpenaggregat erlaubte die Apparatur bis auf 0,01 mm Quecksilberdruck zu evakuieren. Die Apparatur bestand in allen ihren Teilen aus Glas. Alle Verbindungen wurden durch Verblasen hergestellt. Nur bei D diente als Verschluss der Vorratsflasche ein sorgfältig paraffinierter Pfropfen. Dieser Verschluss hielt während der ganzen Untersuchung dicht.

Der Verflüssiger war so gebaut, dass das vom Ozonisator kommende Gas zunächst das innere Rohr passierte und durch das äussere Rohr austrat. Ein mit flüssiger Luft gefülltes, unversilbertes Dewargefäss umgab den Boden des Verflüssigers. Die Verflüssigung erfolgte bei strömendem Gas. Hierzu war der Gasstrom bisweilen gegen die äussere Luft, meist aber gegen das Pumpenvakuum geöffnet. Durch Regulierung der Einströmungsgeschwindigkeit und dadurch, dass das Kondensationsrohr tief genug in der flüssigen Luft eintauchte, wurde erreicht, dass alles Ozon sich verflüssigte. Dies war erreicht, wenn im austretenden Gase durch den Geruch kein Ozon mehr nachzuweisen war. Die Kondensation im strömenden Gas erfolgte nicht nur schneller, sondern das Kondensat war auch ozonreicher als bei der früher benutzten Verflüssigung im ruhenden Gas. Dies wurde aus der Farbe des Kondensats geschlossen, welche im ersten Falle dunkler war. Nachdem sich eine grössere Menge des Sauerstoff-Ozon-Gemisches verflüssigt hatte,

wurde die Gaszufuhr abgestellt. Nunmehr begann der Sauerstoff, mit etwas Ozon vermischt, zu verdampfen. Während dieser Zeit zeigte das Manometer (Q) einen ziemlich konstanten Druck an, der ein Gleichgewichtsdruck zwischen der Förderungsgeschwindigkeit der Pumpe und der Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit war. Die Menge der Flüssigkeit nahm beträchtlich ab, ihre Farbe wurde infolge der fortschreitenden Anreicherung an Ozon dunkler und dunkler. Nach einiger Zeit fiel der Druck im Manometer schnell auf Bruchteile eines Millimeters. Bei längeren Abpumpen konnte nun keine weitere Abnahme der übriggebliebenen Flüssigkeit mehr beobachtet werden. RIESENFELD und SCHWAB hatten gefunden[1], dass ein so angereichertes Flüssigkeitsgemisch etwa 70 % Ozon enthält.

Um zu reinem Ozon zu gelangen, muss man dieses Gemisch durch fraktionierte Destillation vom Sauerstoff befreien. Da die Siedepunkte des Sauerstoffs und Ozons um 70° auseinander liegen, ist dies leicht möglich. Zu diesem Zwecke wurde das Gefäss mit flüssiger Luft so weit gesenkt, dass sich das Ozon einige Zentimeter oberhalb des Niveaus der flüssigen Luft jedoch noch unterhalb des Randes des Dewargefässes befand. Die Pumpe blieb weiterhin eingeschaltet. Bei der erhöhten Temperatur verdampfte ein Teil des Gemisches langsam und gleichmässig in das Vakuum hinein und der Rest reicherte sich dabei an Ozon an. Wenn zwei Drittel des 70 %-igen Ozons in dieser Weise zum Verdampfen gebracht sind, behält man reines Ozon zurück.

Analyse des reinen Ozons.

Wir mussten nun versuchen, den Beweis zu erbringen, dass das so dargestellte Ozon tatsächlich 100 %ig war. Hierzu bedienten wir uns der gleichen Analysenmethode, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit SCHWAB[2] angewandt hatte. Sie bestand darin, bei der Einwirkung des Gases auf Kaliumjodid gleichzeitig das oxydierte Jod und den in Freiheit gesetzten Sauerstoff zu messen. Entsprechend den Reaktionsgleichungen:

[1] Ber. S. 2091.
[2] Ber. S. 2092.

$$O_3 + J' = O_2 + JO'$$

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$$

mussten durch reines Ozon auf je ein Mol oxydiertes Jod ein Mol Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Eine kleine, dünnwandige Glaskugel von ca. 2 ccm Inhalt mit Kapillaransatz wurde an die Zapfstelle (O) angesetzt. Dies geschah in der Weise, dass der kapillare Hals der Kugel in das Lumen der Zapfstelle (O) hineingesteckt und diese mit der Flamme erwärmt wurde. Brachte man nun Paraffin hinzu, dann schmolz dieses, die Flüssigkeit stieg in den kapillaren Zwischenraum der beiden Röhren auf und füllte diesen aus. Wurde noch die Übergangsstelle aussen mit Paraffin bestrichen, so erwies sich eine solche Verbindung als absolut ozonfest und hochvakuum-dicht. Hierauf wurde der gesamte Apparatteil von Hahn 3 ab bis zur Pumpe evakuiert, in der Verflüssigungsapparatur eine grössere Menge 70 %igen Ozons kondensiert, etwa $^4/_5$ davon in der beschriebenen Weise verdampft (zwecks genauer Schätzung der verdampften Mengen war der Boden des Verflüssigers zylindrisch gewählt) und der Rest in die kleine Kugel umdestilliert und darin nochmals etwa zur Hälfte eingedampft. Es blieb also von dem 70 %igen Ozon etwa $^1/_{10}$ übrig, das zur Titration verwandt wurde. Die Kugel wurde, während im Inneren Vakuum herrschte, abgeschmolzen und dann langsam aus der flüssigen Luft herausgenommen. Hierauf verdampfte allmählich das eingeschmolzene Ozon. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass der nach dem Verdampfen im Innern der Kugel herrschende Druck 2 Atm. nicht überstieg. Zur Titration diente folgende Anordnung.[1] Eine Mikrobürette, die in fünfzigstel Kubikzentimeter geteilt war und 20 ccm fasste, war oben mit einem Hahn und unten mit einer Glocke versehen, die drei nach innen ragende Glasspitzen aufwies. Unter der Glocke stand ein starker Glasstempel frei in dem Zylinder, in den die Bürette gestellt werden konnte. Zuerst wurde die Ozonkugel auf den Stempel gesetzt, dann die Glocke darüber gestülpt und schliesslich der Zylinder und Bürette mit 5 %iger Jodkaliumlösung, die Borsäure als Bodenkörper enthielt[2], ge-

[1] Abb. s. Ber. S. 2094, Fig. 2.

[2] Ber. S. 2092.

füllt. Durch Niederdrücken der Bürette wurde die Ozonkugel zwischen den drei Spitzen und dem Stempel zertrümmert. Das Ozon reagierte sofort mit dem Jodkalium, während der freie Sauerstoff in der Bürette aufstieg. Nun wurde die Jodkaliumlösung in üblicher Weise mit n/50 Natriumthiosulfatlösung aus einer zweiten Mikrobürette titriert. Zur Reduktion des Sauerstoffvolumens auf Normalbedingungen wurde die Temperatur, der Barometerdruck und die Höhe der Jodkaliumsäule in der Sauerstoffbürette abgelesen, deren Druck von dem herrschenden Luftdruck abzurechnen ist. Der tote Raum zwischen dem Teilstrich 0 und dem Hahn der benutzten Bürette betrug 0,575 ccm. Es bedeute:

v das abgelesene Gasvolumen in ccm unter Berücksichtigung des toten Raums.
h die Höhe der Säule der Jodkaliumlösung in mm.
s_a die Dichte der Jodkaliumlösung.
s_b die Dichte des Quecksilbers.
t die Temperatur des Gases.
π den Dampfdruck der Jodkaliumlösung.
B den reduzierten Barometerstand.
f die Normalität der Natriumthiosulfatlösung.
n die Anzahl verbrauchter ccm Natriumthiosulfatlösung.
p den Prozentgehalt des Ozons.

Der Prozentgehalt des Ozons berechnet sich nach der Formel:

$$p = \frac{1120 \cdot f \cdot n}{\frac{v \cdot \left(B - \pi - h\frac{s_a}{s_b}\right) \cdot 273{,}2}{760\ (273{,}2 + t)}}$$

wobei der Zähler, die dem ausgeschiedenen Jod aequivalenten ccm $O_3 \times 100$ darstellt, während der Nenner das reduzierte Volumen des Sauerstoffs bedeutet. Dasselbe ist in der folgenden Tabelle als »v red.» verzeichnet.

Es wurde gesetzt:

$$s_a = 1{,}038 \qquad s_b = 13{,}54^1$$

π = dem Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur t.

[1] Chemiker-Kalender 1922 B. 1, S. 335.

Die folgende Tabelle gibt von 8 ausgeführten Messungen vier wieder, die einen sehr nahe an 100 liegenden Prozentgehalt des Ozons ergaben, während die anderen vier wohl wegen der Anwesenheit von Spuren katalytisch zersetzend wirkender Substanzen in den benutzten Glaskugeln um mehrere Prozent zu kleine Ozonwerte zeigten.

Tabelle 1.

v	1,995	2,825	0,950	4,347
t	22,7	24,3	23,0	22,5
h	755	684	771	605
B	758,0	757,2	758,5	758,0
π	20,7	22,8	21,1	20,4
v red.	1,647	2,328	0,785	3,653
n	7,905	11,240	3,840	17,300
f		0,01834		
p	98,6	99,2	100,5	97,3
Mol.-Gew.	47,3	47,6	48,2	46,7

Aus dem so gefundenen Prozentgehalt wurde schliesslich das Molekulargewicht des Gases nach der Gleichung:

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{48\ p}{100}$$

berechnet. Der Mittelwert der vier Bestimmungen ergibt 47,4, ist also um 1,25 % kleiner als der theoretische. Diese Abweichung rührt hauptsächlich von einer Zersetzung des Ozons bei Zimmertemperatur her. Dieselbe ist in den zur Bestimmung verwandten kleinen Kügelchen, in denen die Glasoberfläche im Verhältnis zum Gasvolumen gross ist, oft beträchtlich und schwer ganz zu vermeiden. Das Ozon, das zu den folgenden Bestimmungen diente, war aber dieser zersetzenden Wirkung nicht ausgesetzt. Sein Molekulargewicht betrug innerhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmungen präzis 48. Die Fehlergrenze derselben ist etwa $\pm$ 0,2 auf 48, also $\pm$ 0,5 %. Das von uns dargestellte, reine und zu den folgenden Dampfdruckmessungen benutzte Ozon enthielt also weniger als 0,5 Vol.-% Sauerstoff.

Aufnahme der Dampfdruckkurve.

Zur Bestimmung der Dampfdruckkurve wurde an das Kondensationsgefäss der Ozonapparatur die in Fig. 2 dargestellte

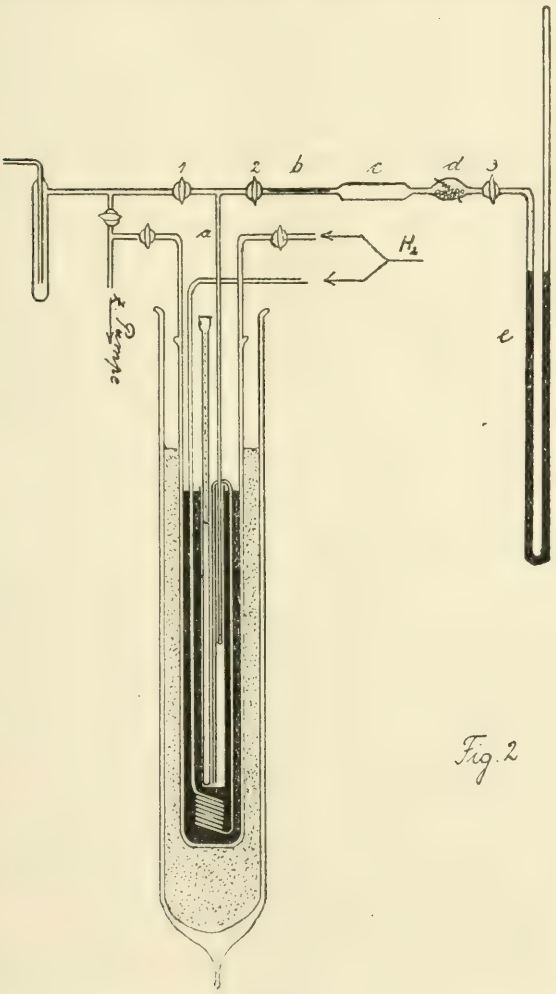


Fig. 2.

Apparatur angeschlossen. Im seitlich angesetzen langen Rohr (a) von 3 mm lichter Weite wurde das reine Ozon kondensiert, dessen Dampfdruck bei den verschieden Temperaturen am Quecksilbermanometer (e) abgelesen werden konnte. Da aber

das Ozon das Quecksilber angreift, musste es, bevor es an das Manometer gelangen konnte, zerstört werden. Dies geschah durch das dem Manometer vorgelagerte Natronkalkrohr (c), sowie durch die in der Kugel (d) befindliche lange Platinspirale, welche während des Versuches durch einen konstanten Strom elektrisch auf Rotglut erhitzt wurde. Auf dem Boden der Kugel (d) befand sich eine grössere Menge kleiner Porzellankügelchen, die einerseits den Raum zwischen Kondensationsrohr (a) und Manometer (e) verkleinern, hauptsächlich aber die bei der Erwärmung sich stark ausdehnende Platinspirale daran hindern sollten, sich an die Glaswand der Kugel (d) anzulegen, wobei diese leicht hätte springen können. Durch den Natronkalk wurde der hochprozentige Ozondampf in Sauerstoff mit weniger als 0,5 % Ozon verwandelt. Dieser letzte Rest Ozon wurde durch die glühende Platinspirale in wenigen Sekunden vollständig zerstört, sodass auch nicht Spuren von Ozon an das Quecksilber gelangten. Um zu verhindern, dass der entstandene Sauerstoff in das Kondensationsrohr (a) zurückdiffundierte, war zwischen demselben und dem Natronkalkrohr eine zehn Zentimeter lange Kapillare (b) von einem Millimeter Durchmesser vorgesehen. Sie war weit genug, um nicht Anlass zu einem Druckabfall zu geben.

Die Temperaturregulierung erfolgte durch Verwendung der von v. SIEMENS[1] beschriebenen und auch von BORN[2] bei seinen Dampfdruckmessungen am Argon verwendeten Quecksilberblockmethode. In den Quecksilberblock sind Stahlröhren eingebettet, die das Kondensationsrohr sowie ein Thermometer aufnehmen können. Nach den Erfahrungen von BORN ist es vorteilhafter, wenn sowohl Kondensationsrohr als auch Thermometer in einem gemeinsamen Stahlrohr untergebracht werden, da dann der Wärmeausgleich noch wesentlich schneller und sicherer vonstatten geht. Für die Temperaturmessung wurde ein Platinwiderstandsthermometer benutzt.

Will man die Dampfdruckkurve des Ozons zwischen 4 mm und 800 mm Quecksilberdruck festlegen, so muss man die Temperaturen zwischen — 180° und — 110° konstant einstellen können. In diesem Temperaturgebiet lassen sich aber Bäder konstanter Temperatur nur sehr schwer herstellen. Deshalb wurde der Quecksilberblock nicht, wie sonst üblich, in ein ein-

[1] Ann. d. Physik *42*, 871 (1913).
[2] » » » *69*, 473 (1922).

faches Glasgefäss eingegossen, sondern es wurde dazu nach einem Vorschlag von Dr. P. GÜNTHER ein doppelwandiges, mit zwei Glashähnen versehenes und zur besseren Wärmeleitung mit Wasserstoff gefülltes Gefäss benutzt. Der eine Hahn wurde mit der Pumpe verbunden, während der zweite mit einer Wasserstoffbombe in Verbindung stand. Die Änderung der Temperatur des Quecksilberblocks konnte durch Evakuieren des Glasgefässes erheblich verzögert werden, sodass für die Dauer der Ablesung die Temperatur konstant blieb. Der Raum oberhalb des Quecksilbers wurde nach Angaben von V. SIEMENS mit Watteschnitzeln ausgefüllt um eine Erwärmung des Blockes von oben her zu verhindern. Um einen besseren Ausgleich der Temperatur zu erzielen, wurde durch eine ebenfalls in den Quecksilberblock eingebettete Stahlspirale sorgfältig getrockneter Wasserstoff eingeleitet, der so die Temperatur des Blockes annahm und dann auf den Boden des Stahlrohres, das das Kondensationsrohr sowie das Widerstandsthermometer aufnahm, geleitet wurde.

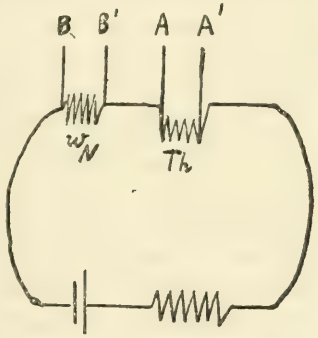


Fig. 3.

Die Temperaturbestimmung erfolgte durch Messung des Widerstandes des Thermometers. Es wurde dazu die Potentialabfallmethode gewählt, die verhältnismässig einfach und insofern vorteilhaft ist, als der Widerstand der Zuleitungen von selbst fortfällt. Man schickt (Fig. 3) den gleichen sehr schwachen Strom i durch das Thermometer Th (Widerstand w) und den stets auf Zimmertemperatur verbleibenden Normalwiderstand w_N und ermittelt dann die Potentialdifferenz sowohl an den Enden A A′ des Thermometerdrahtes (der also vier Zuleitungen besitzen musste), wie an dem Normalwiderstand bei B B′. Da es nur auf das Verhältnis der Potentialdifferenzen ankommt, ist ein Normalelement nicht erforderlich. Aus diesem Verhältnis und dem bekannten Wert von w_N lässt sich w nach der Formel

$$w = \frac{e_{Th}}{e_N} \cdot w_N$$

ermitteln. Vor jedem Versuch wurde der Widerstand w_o des Thermometers bei 0° bestimmt. Die zu dem Werte $\frac{w}{w_o}$ zugehörige Temperatur wurde den HENNING'schen Tabellen entnommen.[1]

Der Versuch wurde nun in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurde das Manometer mit samt dem Kondensationsrohr (a) auf 0,01 mm Quecksilber evakuiert. Der Raum zwischen Hahn 1 und Manometer betrug ca. 40 ccm. Unter den Quecksilberblock wurde dann ein grosses, mit flüssigem Sauerstoff gefülltes, versilbertes Dewargefäss geschoben, bis das Niveau des flüssigen Sauerstoffs um mehrere cm über dem des Quecksilbers stand. Es dauerte etwa eine Stunde, bis das Thermometer eine Temperatur von ca. — 180° anzeigte. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des flüssigen Ozons etwa 0,5 mm Quecksilber. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist aber so klein, dass, so lange das Pumpenaggregat wirkt, nur ein Druck von etwa 0,01 mm Quecksilber in der Apparatur herrscht. Nachdem nun der Quecksilberblock sich soweit abgekühlt hatte, wurden in das Kondensationsrohr etwa 60 ccm reines Ozon destilliert, welches inzwischen in der Verflüssigungsvorrichtung der Ozonapparatur dargestellt worden war. Jetzt wurde das Gefäss mit flüssigem Sauerstoff weggenommen und der Quecksilberblock sich selbst überlassen. Die Temperatur des Blockes stieg nun ganz langsam. Kurz vor jeder Ablesung wurde Hahn 3 vor dem Manometer geöffnet und das doppelwandige Gefäss evakuiert. Nachdem der Druck sich eingestellt hatte, wurden gleichzeitig Temperatur und Druck abgelesen. Die abgelesenen Dampfdrucke wurden auf 0° und mittlere Breite reduziert.

Die Tabellen 2 und 3 geben zwei unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Messreihen wieder. Um eine Mittelbildung zu ermöglichen, fanden die Ablesungen bei jedem Versuch für ungefähr gleiche Ausschläge e_{Th} statt. Dadurch wurde erreicht, dass je zwei Temperaturangaben in Tabellen 2 und 3 sich höchstens um 1°,4 meistens aber um viel weniger unterscheiden. Tabelle 4 Spalte 2 und 3 gibt die aus je zwei Werten der Tabellen 2 und 3 gebildeten Mittelwerte der Temperatur und des Druckes wieder. In Fig. 4 sind dieselben graphisch dargestellt.

[1] HENNING: Temperaturmessung, Braunschweig 1915.

Tabelle 2.

Nr.	$w_N = 80{,}00$	$e_{Th} = 90{,}70$	$e_N = 88{,}00$	$w_o = 82{,}46$
	w	w : w_o	T	p
1	25,43	0,3084	104,6	5,1
2	27,86	0,3379	111,5	12,5
3	28,69	0,3479	113,9	16,3
4	30,77	0,3732	119,8	33,0
5	33,11	0,4016	126,5	64,9
6	35,12	0,4259	132,3	106,0
7	36,39	0,4413	135,9	145,7
8	37,36	0,4531	138,7	181,1
9	38,79	0,4705	142,9	240,7
10	40,23	0,4879	147,1	320,6
11	41,83	0,5073	151,7	422,6
12	42,77	0,5188	154,5	498,7
13	43,96	0,5331	157,9	599,0
14	45,47	0,5515	162,4	753,9
15	46,33	0,5619	164,9	847,3

Tabelle 3.

Nr.	$w_N = 80{,}00$	$e_{Th} = 90{,}50$	$e_N = 87{,}70$	$w_o = 82{,}55$
	w	w : w_o	T	p
1	25,16	0,3047	103,8	4,5
2	27,74	0,3360	111,1	11,8
3	29,23	0,3541	115,3	19,5
4	30,97	0,3751	120,3	34,5
5	33,35	0,4039	127,1	68,4
6	34,79	0,4214	131,2	97,4
7	36,51	0,4423	136,2	147,5
8	37,77	0,4576	139,8	192,9
9	38,69	0,4686	142,4	233,8
10	40,82	0,4945	148,6	347,4
11	42,00	0,5088	152,3	439,7
12	42,89	0,5196	154,7	501,7
13	44,29	0,5365	158,7	624,6
14	45,34	0,5492	161,8	729,9
15	46,27	0,5605	164,6	834,4

Auswertung der Ergebnisse.

Für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme λ einer Substanz von der Temperatur gilt die bekannte CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung

$$1) \qquad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 4{,}571\ T^2 \frac{d \log p}{dT}.$$

Ferner folgt aus dem ersten Hauptsatz für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von den Molekularwärmen von Gas und Kondensat

$$2) \qquad \lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_p - c)\, dT.$$

Integriert man Gleichung 1) und ersetzt λ durch den Ausdruck (2), so erhält man

$$3) \qquad \log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\ T} + \frac{1}{4{,}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - c)\, dT + i.$$

Die Integrationskonstante i bezeichnet man als wahre chemische Konstante. Sie lässt sich, wie aus Gleichung 3 ersichtlich, berechnen aus dem Dampfdruck bei irgend einer Temperatur, der Verdampfungswärme λ_0 beim abs. Nullpunkt und dem Verlauf der Molekularwärmen. Da der Verlauf der Molekularwärmen bis zum abs. Nullpunkt für die meisten Stoffe insbesondere Gase und Flüssigkeiten nicht bekannt ist, und auch theoretisch (ausser für den festen Aggregatzustand) eine analytisch ausdrückbare Abhängigkeit der Molekularwärme von der Temperatur nicht bekannt ist, so kann aus der Dampfdruck-Gleichung 3) für eine bestimmte Temperatur der zugehörige Dampfdruck praktisch nicht berechnet werden.

Für das Gebiet, in dem der Bodenkörper als Flüssigkeit vorhanden ist, leitet W. NERNST[1] eine Näherungsformel ab, die nur 3 Konstanten enthält. Diese lautet:

[1] Theoretische Chemie 8--10. Auflage, Stuttgart 1921, S. 796.

$$ln\, p = -\frac{\lambda_o}{RT} + 1{,}75\, ln\, T - \frac{\varepsilon}{R} \cdot T + i'$$

oder in gewöhnlichen Logarithmen

4) $$\log p = -\frac{\lambda_o}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} \cdot T + C,$$

worin C die sogen. »konventionelle chemische Konstante» bedeutet. Wendet man diese Näherungsformel auf die Werte der Tabelle 4 Spalte 2 und 3 an, so findet man für die Konstanten λ_o, ε und C die Werte:

$$\lambda_o = 3393 \qquad \varepsilon = 0{,}05343 \qquad C = 5{,}4769.$$

Formel 4 lautet demnach für Ozon

5) $$\log p = -\frac{742{,}4}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01169\ T + 5{,}4769.$$

Misst man den Dampfdruck in Atm., so wird

$$C' = 5{,}4769 - \log 760 = 2{,}5961.$$

Spalte 4 der Tabelle 4 enthält die aus Gleichung 5) berechneten Dampfdruckwerte, Spalte 5 die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen. Für die letzten sieben Beobachtungen beträgt diese Abweichung weniger als 0,2 %, für die ersten acht Beobachtungen mit Ausnahme der ersten und dritten weniger als 1 %. Bei Beobachtung 1 und 3 ist die Abweichung etwas grösser, was einer bei diesen niedrigen Drucken leicht erklärlichen Ungenauigkeit der Druckmessung zugeschrieben werden muss. Die Abweichungen sind keine systematischen, sondern liegen unregelmässig nach beiden Seiten verteilt. Spalte 6 gibt die mittlere Druckzunahme pro Grad für je 2 aufeinanderfolgende Temperaturen. Diesen Berechnungen sind die experimentell gefundenen Werte zugrunde gelegt. Die Zahlen steigen, wie zu erwarten, regelmässig an.

Tabelle 4.

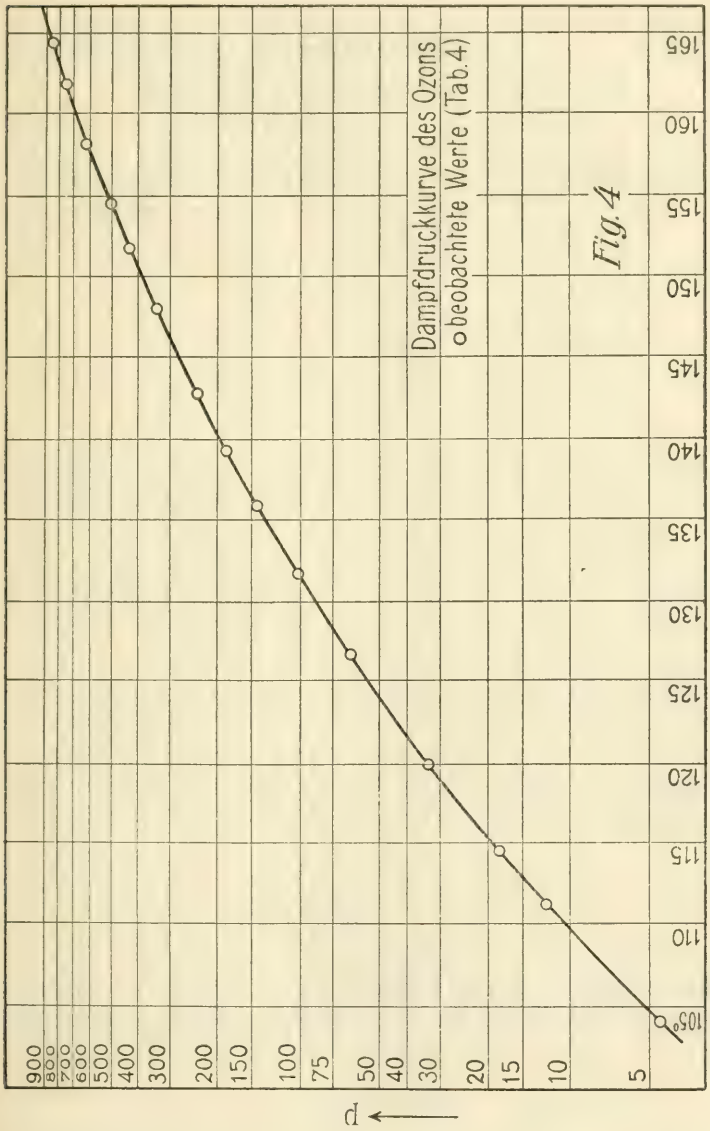
Nr.	T	p gef.	p ber.	p gef. — p ber.	$\frac{dp}{dT}$
1	104,2	4,8	4,6	+ 0,2	1,03
2	111,3	12,1	12,2	− 0,1	1,8
3	114,6	17,9	18,3	− 0,4	2,9
4	120,0	33,8	33,7	+ 0,1	4,9
5	126,8	66,7	66,1	+ 0,6	7,1
6	131,7	101,7	102,6	− 0,9	10,4
7	136,0	146,6	146,0	+ 0,6	12,5
8	139,3	187,0	186,5	+ 0,5	14,8
9	142,7	237,3	237,6	− 0,3	18,7
10	147,8	334,0	334,6	− 0,6	23,2
11	152,0	431,1	431,6	− 0,5	27,2
12	154,6	500,2	499,1	+ 1,1	29,5
13	158,4	611,8	612,5	− 0,7	33,2
14	162,1	741,9	740,7	+ 1,2	37,5
15	164,7	840,8	839,5	+ 1,3	

Die Verdampfungswärmen lassen sich aus den gefundenen Dampfdruckwerten berechnen, wenn man den von NERNST angegebenen Kunstgriff benutzt, Gleichung 1) in der Form

$$6) \qquad \lambda = 4{,}571 \frac{d \log p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 4{,}571 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{p_1}{p_2}$$

darzustellen, da der Ausdruck $\frac{d \log p}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ sich nahezu linear ändert.

Die Auswertung des Differentialquotienten ist nach Formel 6) selbst dann mit grosser Genauigkeit möglich, wenn T_1 und T_2 nicht gerade wenig verschiedene Temperaturen und p_1 und p_2 die zugehörigen Dampfdrucke bedeuten. Tabelle 5 gibt die aus Gleichung 6) berechneten Verdampfungswärmen wieder. T_1 und T_2 unterscheiden sich dabei um je etwa 10°. Man findet den



thermodynamisch geforderten Anstieg der Verdampfungswärme mit fallender Temperatur. Durch Extrapolation findet man die Verdampfungswärme für den abs. Nullpunkt

$$\lambda_o = 3500 \text{ cal/Mol.}$$

Tabelle 5.

T	p ber.	$4{,}571 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{p_1}{p_2}$
164,7	840,8	
		2586
154,6	500,2	
		2740
142,7	237,3	
		2892
131,7	101,7	
		2955
120,0	33,8	
		3121
111,3	12,1	

Der gefundene Wert der Konstanten $C' = 2{,}5961$ stellt nur einen Näherungswert dar, denn zur sicheren Auswertung der drei Konstanten λ_0, ε, C von Gleichung 4) müssen Dampfdruckmessungen vorliegen, die sich über ein grösseres Temperaturgebiet erstrecken. So findet auch V. SIEMENS[1] z. B. aus seinen Dampfdruckmessungen für Sauerstoff den Wert $C' = 2{,}17$, während der genaue Wert 2,8 beträgt.

Nachdem es aber gelungen war, aus sehr genauen Dampfdruckmessungen an einigen Stoffen die richtigen Werte der Konstanten C' zu ermitteln, fand NERNST, dass ein deutlicher Parallelismus zwischen diesen Konstanten und den a-Werten der VAN DER WAAL'schen Gleichung

$$7) \qquad \log \frac{\pi_0}{p} = a \left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1 \right)$$

besteht, in welcher π_0 der kritische Druck und ϑ_0 die kritische Temperatur bedeuten. Es gilt nämlich die empirische Beziehung

$$8) \qquad C' = 1{,}1\, a.$$

Auf diesem Wege hat NERNST[2] die chemischen Konstanten vieler Stoffe berechnet. Zur Bestimmung von C' lässt sich dieser Weg auch beim Ozon einschlagen. Die kritischen Daten

[1] l. c. Seite 882.
[2] » » » 799.

des Ozons sind durch die Arbeiten von RIESENFELD und SCHWAB[1] bekannt. Es ist

$$\pi_0 = 67 \text{ Atm.} \qquad \vartheta_0 = 268°.$$

Tabelle 6 gibt die mit Hilfe dieser Werte und den gefundenen Dampfdruckwerten berechneten a-Werte.

Tabelle 6.

T	p gef.	$\frac{\vartheta_0}{T} - 1$	$\log. \frac{\pi_0}{p}$	a
164,7	840,8	0,628	1,782	2,84
154,6	500,2	0,735	2,008	2,73
142,7	237,3	0,880	2,332	2,65
131,7	101,7	1,036	2,700	2,61
120,0	33,8	1,234	3,178	2,59

Bei hohen Drucken versagt hier die VAN DER WAAL'sche Beziehung. Die a-Werte steigen in diesem Gebiete regelmässig an. Aus diesem Grunde wurden nur die a-Werte bis zu einem Druck von etwa $^1/_2$ Atm. berücksichtigt, die als nahezu konstant anzusehen sind. Bildet man den Mittelwert aus diesen, so erhält man $a = 2{,}638$.

Daraus ergibt sich die chemische Konstante des Ozons nach 8) $C' = 1{,}1 \,.\, 2{,}638 = 2{,}902$.

Nun können wir diesen Wert der chemischen Konstante und den auf Seite 17 ermittelten Wert für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt zur Aufstellung einer rationelleren Dampfdruckformel benutzen. Ist:

$$C = 2{,}902 + \log. 760 = 5{,}783 \qquad \lambda_0 = 3500$$

so wird in Formel 4)

$$\varepsilon = 0{,}05797$$

und Formel 5) geht über in

[1] Phys. Seite 20.

$$9) \qquad \log p = -\frac{765{,}7}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01268\, T + 5{,}783.$$

Hierin ist p in Millimeter Quecksilber gemessen. In der folgenden Tabelle sind für die beobachteten Drucke (2. Spalte) in der dritten Spalte die gefundenen und in der vierten die nach obiger Formel berechneten Temperaturen zusammengestellt. Die letzte Spalte enthält die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Temperaturen.

Tabelle 7.

Nr.	p	T gef.	T ber.	ΔT
1	4,8	104,2	103,7	— 0,5
2	12,1	111,3	111,1	— 0,2
3	17,9	114,6	114,6	0,0
4	33,8	120,0	119,9	— 0,1
5	66,7	126,8	126,6	— 0,2
6	101,7	131,7	131,8	+ 0,1
7	146,6	136,0	135,9	— 0,1
8	187,0	139,3	139,2	— 0,1
9	237,3	142,7	142,7	0,0
10	334,0	147,8	147,9	+ 0,1
11	431,1	152,0	152,1	+ 0,1
12	500,2	154,6	154,6	0,0
13	611,8	158,4	158,4	0,0
14	741,9	162,1	162,1	0,0
15	840,8	164,7	164,7	0,0

Wie man aus dieser Zusammenstellung erkennt, schmiegt sich die neue Formel im Gebiete der hohen Drucke den Beobachtungen besser an als die alte. Bei den niederen Drucken ergibt die Berechnung zu tiefe Temperaturen, doch übersteigt der Fehler mit Ausnahme der ersten Messung nicht die Fehlergrenze der Temperaturbestimmung. Bei der ersten Beobachtung liegt der Fehler nicht in der Temperatur-, sondern in der Druckbestimmung. Der gemessene Druck ist hier so gering, dass ein Fehler von mehreren Prozent unvermeidlich ist.

In der folgenden Tabelle 8 sind nun für ein grösseres Temperaturgebiet in Intervallen von je 5 Grad die Ozondampfdrucke nach Formel 9) berechnet. Ausserdem ist in derselben die Zunahme des Dampfdruckes für je ein Grad Temperaturanstieg verzeichnet.

Tabelle 8.

T	$\log p$	p	$\frac{dp}{dT}$
70°	— 2,8144	0,00153	
75	— 2,0962	0,00801	0,0013
80	— 1,4724	0,0337	0,0051
85	— 0,9268	0,118	0,0169
90	— 0,4463	0,359	0,0480
95	— 0,0209	0,953	0,119
100	0,3577	2,279	0,265
105	0,6961	4,967	0,538
110	0,9994	9,986	1,004
115	1,2724	18,73	1,75
120	1,5183	32,98	2,85
125	1,7416	55,16	4,44
130	1,9435	87,80	6,53
135	2,1275	134,2	9,28
140	2,2938	196,7	12,5
145	2,4457	279,0	16,4
150	2,5841	383,8	21,0
155	2,7097	512,5	25,7
160	2,8252	668,6	31,2
162,5	2,8808	760,0	
165	2,9302	851,5	36,6
170	3,0262	1062	42,2
175	3,1136	1299	47,4
180	3,1930	1560	52,2
185	3,2654	1840	56,6
190	3,3309	2140	59,8

Den Druckangaben für die höchsten und niedrigsten Temperaturen, für welche die Zahlen extrapoliert sind, komm natur-

gemäss nicht die gleiche Genauigkeit zu. Für den Siedepunkt berechnet sich 162°,5 abs. = — 110°,7 C., während RIESENFELD und SCHWAB, wie schon erwähnt, — 112°,3 C. gefunden hatten. Da die Versuchsfehler höchstens Abweichungen von — 0°,5

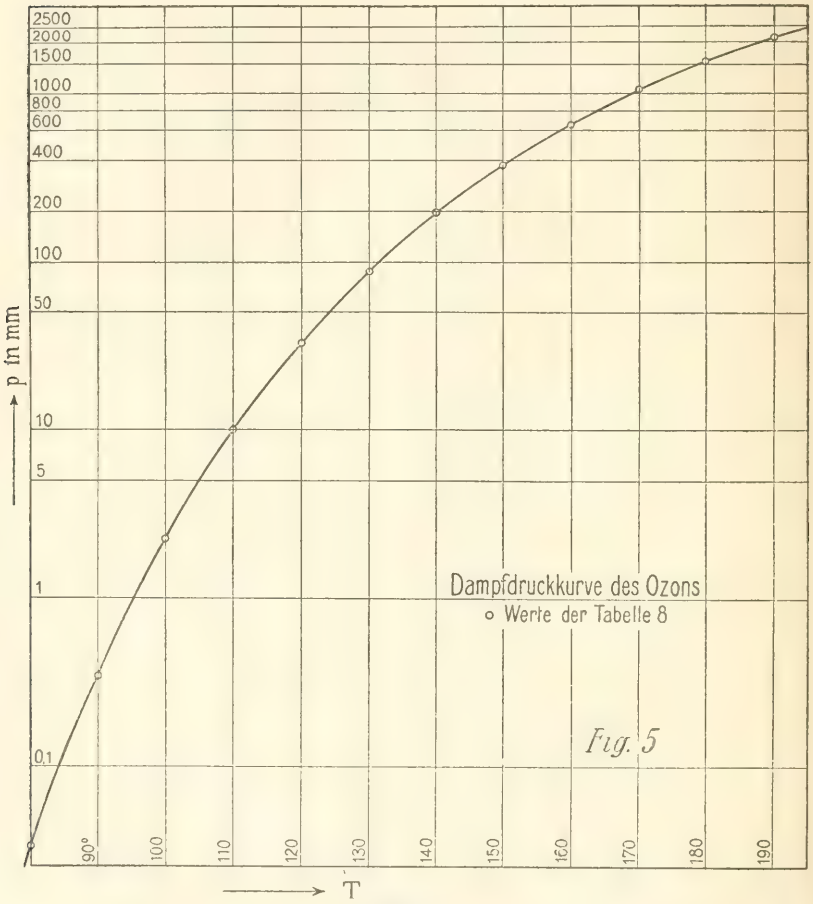


Fig. 5.

erklären, so muss noch ein systematischer Fehler von 1°,1 in den Temperaturmessungen liegen, was bei diesen tiefen Temperaturen leicht möglich ist. Jedenfalls aber ist durch diese Messungen der in Gemeinschaft mit SCHWAB gefundene Wert bestätigt und ein neuer Beweis erbracht, dass die früheren Bestimmungen von OLSZEWSKY und TROOST fehlerhaft waren.

Bis auf weiteres muss man den Mittelwert zwischen dem direkt und dem durch Dampfdruckmessungen gefundenen Siedepunkt also $-111°{,}5 \pm 0°{,}5$ als den wahrscheinlichsten ansehen.

Für die Temperatur — 192°, bei welcher GOLDSTEIN[1] einen Dampfdruck von etwa 0,1 mm beobachtet hat, berechnet sich für reines Ozon ein Druck von 0,054 mm, während der von GOLDSTEIN gefundene Druck einer Temperatur von — 189° entspricht. Der von GOLDSTEIN beobachtete Dampfdruck ist also nicht der von reinem Ozon, sondern der einer Mischung von Ozon und Sauerstoff, und zwar kann die Beimischung nach unseren Erfahrungen bis zu 10 % betragen haben.

Wir können die neuen Werte nun ferner dazu benutzen, um die Verdampfungswärme in einem grösseren Temperaturgebiet zu berechnen. Dies ist in der folgenden Tabelle 9 geschehen. Die Verdampfungswärmen λ_1 sind nach Formel 6) berechnet. Dieselben lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch die quadratische Formel

10) $$\lambda = \lambda_0 + 3{,}499\ T - 0{,}05817\ T^2$$

darstellen. Nach dieser sind die in der folgenden Tabelle unter λ_2 verzeichneten Werte berechnet. Die Abweichungen zwischen λ_1 und λ_2 liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Druckmessungen.

Tabelle 9.

T	p	λ_1	λ_2
85	0,118	3377	3377
95	0,953	3307	3307
105	4,967	3226	3226
115	18,73	3131	3132
125	55,16	3032	3028
135	134,2	2906	2911
145	279,0	2786	2784
155	512,5	2645	2644
165	851,5	2499	2493
175	1299	2333	2330
185	1840	2156	2156

[1] l. c. Seite 3044 und 3045.

Im Gebiete der kleinen Drucke (zwischen 0,1 und 134 mm Quecksilber) fällt die molekulare Verdampfungswärme im Mittel um etwa 9 Cal. pro Grad. Da die Molekularwärme des gasförmigen Ozons, das ein dreiatomiges Gas ist, 8,8 beträgt[1], so ergibt sich für die Molekularwärme des flüssigen Ozons in diesem Gebiete ein Wert von etwa 18. Direkte Messungen hierüber liegen bisher nicht vor. Bei wachsenden Drucken machen sich die Abweichungen im Verhalten des gasförmigen Ozons von den einfachen Gasgesetzen mehr und mehr geltend und entsprechend ändert sich auch der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme.

Die Werte der Tabelle 9 stimmen mit den aus den beobachteten Dampfdruckwerten direkt berechneten, in Tabelle 5 zusammengestellten Verdampfungswärmen innerhalb der Versuchsfehler überein. Die Extrapolation auf $T = 0°$ führt daher wieder zu dem Werte $\lambda_0 = 3500$ Cal. pro Mol. Für die Verdampfungswärme beim Siedepunkt (111°,5 C.) erhält man $\lambda_S = 2547$ cal/Mol.

Nach NERNST besteht zwischen Verdampfungswärme und Siedepunkt die empirische Beziehung

$$11) \qquad \frac{\lambda_S}{T_S} = 9{,}5 \log T_S - 0{,}007\, T_S.$$

Für Ozon findet man nach 11) den Wert 19,8, während sich nach 6) der Wert 15,7 ergibt. Die Abweichung ist, wie Tabelle 10 zeigt, von derselben Grössenordnung wie bei den in Bezug auf ihr thermisches Verhalten dem Ozon nahestehenden Gasen Stickoxyd und Kohlendioxyd.

Tabelle 10.

Substanz	$\lambda_S : T_S$ nach 6)	$\lambda_S : T_S$ nach 11)	Abweichung in %
NO	24,4	19,0	+ 28,4
CO_2	23,6	20,3	+ 16,2
O_3	15,7	19,3	— 20,6

[1] MAX MÖLLER, Das Ozon, Braunschweig 1921, S. 10.

Wir können nun endlich die gewonnenen Werte dazu benutzen, nach 7) die Konstante a für ein grösseres Temperaturgebiet zu berechnen. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse dieser Rechnung zusammengestellt.

Tabelle 11.

T	p	$\frac{\vartheta_o}{T} - 1$	$\log \frac{\pi_o}{p}$	a
80°	0,034	2,350	6,179	2,63
100	2,279	1,680	4,349	2,59
120	32,98	1,233	3,189	2,59
140	196,7	0,914	2,413	2,64
160	668,6	0,675	1,882	2,79
(180	1560	0,489	1,514	3,10)

Während die ersten vier Werte als innerhalb der Fehlergrenze dieser Versuche konstant angesehen werden können, steigen die beiden letzten Zahlen an. Diese beziehen sich auf höhere Drucke als $^1/_2$ Atm., bis zu welchen die VAN DER WAAL'sche Beziehung bei Ozon Gültigkeit hat. Der letzte Wert ist erheblich zu gross. Er ist überdies durch Extrapolation, also in einem Gebiete gewonnen, in dem keine Messungen mehr vorliegen. Aus diesem Grunde haben wir ihn völlig unberücksichtigt gelassen. Bildet man den Mittelwert der andern Werte, indem man die ersten vier, nahezu konstanten Zahlen um 10 % mehr berücksichtigt als die letzte, bereits ansteigende, so erhält man den schon früher erwähnten Mittelwert $a = 2{,}638$, der diesen Rechnungen zugrunde gelegt wurde. Figur 6 stellt die Abhängigkeit der Funktion $\log \frac{\pi_o}{p}$ von $\frac{\vartheta_o}{T} - 1$ grapisch dar. In dieser Figur ist auch die $a = 2{,}638$ entsprechende Gerade eingetragen. Sie gibt im Gebiete der kleinen Drucke bis etwa $^1/_2$ Atmosphärendruck den Verlauf der Dampfdruckkurve befriedigend wieder. Diesem a-Werte entspricht die konventionelle chemische Konstante 2,902, also rund 2,9. Die chemische Konstante des Ozons ist demnach nur unwesentlich

grösser als die des Sauerstoffs, die von NERNST[1] zu 2,8 angeben wird.

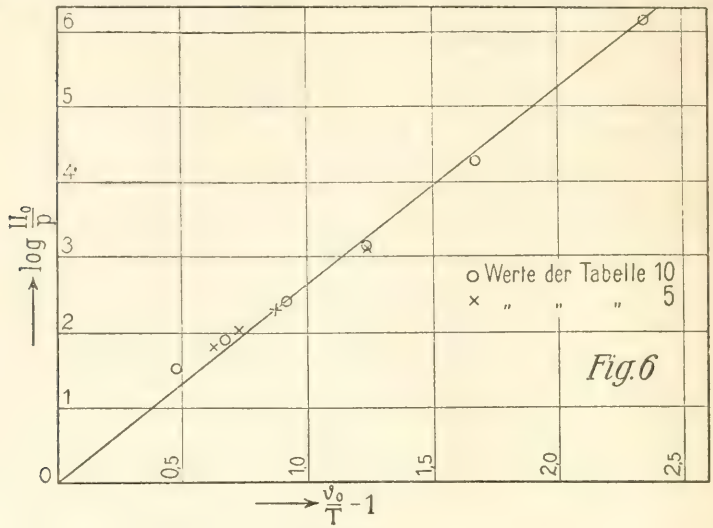


Fig. 6.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Dampfdruck des Ozons im Intervall von — 169°, bei welcher Temperatur der Dampfdruck 4,8 mm Quecksilber beträgt, bis zu der Temperatur — 108°,5, der ein Dampfdruck von 840,8 mm entspricht, bestimmt.

2. Diese Bestimmungen werden durch die NERNST'sche Näherungsformel

$$\log p = \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} \cdot T + C$$

hinreichend genau beschrieben. Misst man den Druck in mm Quecksilber, so hat man in dieser Gleichung zu setzen

$$\lambda_0 = 3500 \qquad \varepsilon = 0{,}05797 \qquad C = 5{,}783;$$

misst man den Druck in Atmosphären, so nimmt die dann für C eintretende Konstante C' den Wert 2,904 an.

[1] l. c. S. 799.

3. Der Siedepunkt des Ozons liegt unter Berücksichtigung des von RIESENFELD und SCHWAB durch direkte Messung gefundenen Wertes bei $-111°,5 \pm 0°,5$.

4. Es wird die Verdampfungswärme des Ozons und ihre Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Dieselbe beträgt beim absoluten Nullpunkt etwa 3500 cal/Mol., beim Siedepunkt 2547 cal/Mol.

5. Die konventionelle chemische Konstante des Ozons beträgt, wenn man den Druck, wie üblich, in Atmosphären misst, rund 2,9. Sie ist nur wenig grösser als die chemische Konstante des Sauerstoffs (2,8).

Tryckt den 8 oktober 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 8.

Über die thermische Bildung von Ozon.

Von

E. H. RIESENFELD und M. BEJA.

Mit 2 Figuren im Text.

Mitgeteilt am 12. September 1923 durch SVANTE ARRHENIUS und Å. G. EKSTRAND.

Einleitung.

Der Zerfall des Ozons ist von einer grossen Wärmeentwicklung begleitet. St. JAHN[1], der die genauesten Messungen der Wärmetönung des Ozonzerfalls ausführte, ermittelte sie zu 34,500 ± 500 cal/Mol. Wegen seines stark endothermen Charakters wird es, nach dem Prinzip von VAN'T HOFF, bei hohen Temperaturen stabiler werden. Durch blosses Erhitzen von Sauerstoff ist demnach Ozonbildung zu erwarten. In Übereinstimmung hiermit glaubten viele Forscher beobachtet zu haben, dass sich Sauerstoff durch blosses Erhitzen zu geringen Teilen in Ozon verwandle.[2] Diese Angaben sind jedoch widerspruchsvoll. Sehr oft lag eine Verwechslung mit Stickoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd vor. Quantitative Untersuchungen, welche sich mit dem experimentellen Nachweis der thermischen Ozonbildung beschäftigen, stammen von F. FISCHER[3] und seinen

[1] Z. f. anorg. Ch. *60*, 337 (1908).

[2] Die Literatur hierüber ist in der ersten der weiter unten zitierten Arbeiten von F. FISCHER zusammengestellt.

[3] Ber. d. deutsch. Ch. Ges. *39*, 940 (1906); *39*, 2557; *39*, 3631; *40*, 443.

Schülern. Sie studierten vor allem die Ozonbildung am glühenden NERNST-Stift. Der Nachweis des bei hohen Temperaturen gebildeten Ozons ist erschwert durch die grosse Geschwindigkeit des Ozonzerfalls, sodass man das zu untersuchende Gasgemisch äusserst rasch abkühlen muss, um in das Gebiet scheinbarer Stabilität des Ozons zu gelangen. Diesen Temperaturabfall erreichte FISCHER bei seinen ersten Versuchen, indem er den Stift in flüssiger Luft brennen liess. Hier bildet sich um den Glühkörper eine dünne Gashaut aus, in welcher ein enormes Temperaturgefälle entsteht; das gebildete Ozon löst sich in den flüssigen Gasen auf und kann darin angereichert werden. Später führte FISCHER die Reaktionsgase mit grosser Geschwindigkeit an einem Glühkörper vorbei und bestimmte dann das gebildete Ozon auf titrimetrischem Wege. In beiden Fällen gelang es ihm Ozonbildung nachzuweisen. Bei den Strömungsversuchen fand er unter anderem zwischen 1,800° abs. und 2,200° abs. bei einer Gasgeschwindigkeit von 57 m/sec, den mit Sauerstoff von einer Atmosphäre im Gleichgewicht befindlichen Partialdruck des Ozons zu etva 10^{-4} bis 10^{-3} at. CLEMENT[1], der schon früher Versuche unter ähnlichen experimentellen Bedingungen vorgenommen hatte, fand dabei kein Ozon, weil die Strömungsgeschwindigkeit bei seinen Versuchen unter 1 m/sec blieb, wodurch das Ozon zu langsam in das Gebiet scheinbarer Stabilität gelangt. Gegen diese Versuche ist mit Recht eingewandt worden, dass die Ozonisierung hierbei durch ultraviolettes Licht oder, da nach COEHN[2] eine photochemische Wirkung ausgeschlossen ist, durch Elektronenstoss, also prinzipiell in der gleichen Weise wie in der SIEMENS-Röhre hervorgerufen sein kann.[3]

Mit Hilfe des von ihm gefundenen eindeutigen Reagenz auf Ozon (ein auf etwa 240° vorerwärmtes Silberblech) konnte MANCHOT[4] in dem heissesten Teil einer Wasserstofflamme Ozonbildung nachweisen. VON WARTENBERG[5] weist aber darauf hin, dass bei Beobachtung der thermischen Ozonbildung in wasserstoffhaltigen Flammen, darauf geachtet werden muss,

[1] Anm. d. Phys. (4) *14*, 341 (1904).

[2] Jahrb. d. Rad. u. Elektr. *7*, 609 (1910).

[3] E. BOSE, Anm. d. Phys. (4) *9*, 1064 (1902).

[4] Ber. d. deutsch. Ch. Ges. *42*, 3948 (1909); *43*, 750 (1909) s. a. LOEW, Ber. d. deutsch. Ch. Ges. *42*, 4218 (1909).

[5] MAX MÖLLER; Das Ozon, Braunschweig 1921, S. 41.

ob nicht auf irgendwelchen anderen Wegen, z. B. auf dem Wege über intermediär gebildetes Wasserstoffsuperoxyd, in einer gegenüber der reinen Dissoziation des Sauerstoffmoleküls vervielfachten Menge freie Sauerstoffatome auftreten, die sich dann mit molekularem zu O_3 zusammenlagern. Rein thermische Ozonbildung ist also möglicherweise noch von niemand beobachtet worden, da dies gerade bei diesem Gase infolge seiner vielfachen Bildungsmöglichkeiten ausserordentlich erschwert ist.

Ein einfaches Mittel zur Untersuchung des thermischen Ozongleichgewichts bietet konzentriertes, gasförmiges Ozon selbst. Ozon-Sauerstoffgemische sind sehr explosiv. Die bei der Explosion auftretende Wärme ist wenig kleiner als bei der Explosion von Knallgas. Reines Ozon entwickelt 1,54 Cal/l (Gas von Normalbedingungen) und Knallgas 1,73 Cal/l. Die erreichbare Maximaltemperatur liegt also der des Knallgases nahe. Durch Explosion verschieden hoch konzentrierter Ozon-Sauerstoffgemische in einem abgeschlossenen Volumen hat man die Möglichkeit, verschieden hohe Temperaturen zu erreichen. Da bei solchen Explosionen die Abkühlung der Gase ausserordentlich schnell erfolgt, so muss das Gleichgewicht entweder bei der Explosionstemperatur selbst oder wenige 100 Grade unterhalb derselben einfrieren. Durch Bestimmung des Prozentgehalts des nach der Explosion im Explosionsgefäss noch vorhandenen Ozons hat man die Möglichkeit, das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht oder wenigstens dessen Grössenordnung zu bestimmen.

Berechnung des Sauerstoff-Ozon-Gleichgewichts mit Hilfe des Nernst'schen Theorems.

Für die Berechnung des Gleichgewichts benutzen wir die exakte Gleichung der Reaktionsisochore in der NERNST'schen Formulierung:

$$1) \quad \log K_p = \frac{Q_0}{4{,}5719\, T} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \frac{\Sigma\nu \cdot \beta}{4{,}571} \cdot T - \Sigma\nu \cdot C.$$

Q_0, die Wärmetönung beim abs. Nullpunkt, ergibt sich aus der von St. JAHN[1] zu $Q_p = 68400$ cal. bestimmten Wärmetönung

[1] Zeitschr. anorg. Chem. *60*, 337 (1908).

bei konstantem Druck zu 69,500 cal. Für $\Sigma \nu . \beta$ nehmen wir den von MÖLLER[1] vorgeschlagenen Wert 0,000037. Die chemische Konstante des Sauerstoffs setzen wir 2,8, diejenige des Ozons $2{,}9^2$, sodass $\Sigma \nu C = -2{,}6$ wird. Gleichung 1 geht demnach über in

$$2) \quad 3 \log p O_2 - 2 \log p O_3 = \frac{15{,}200}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}00008\, T + 2{,}6$$

Bei hohen Temperaturen hat man neben molekularem Sauerstoff und Ozon noch eine dritte Modifikation, den atomaren Sauerstoff zu berücksichtigen. Die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes des Sauerstoffs ist experimentell noch nicht erforscht. Aber es sprechen so viel Gründe dafür, dass der Sauerstoff wie alle anderen bimolekularen Elemente bei hoher Temperatur in Atome zerfällt, dass wir diese Tatsache als gegeben ansehen können. Auf das Sauerstoff-Ozongleichgewicht wirkt die Dissoziation des Sauerstoffs insofern ein, als dadurch, dass der Partialdruck des molekularen Sauerstoffs sich bei steigender Temperatur vermindert, auch der Partialdruck des Ozons schliesslich wieder abnehmen muss. Bei einer bestimmten Temperatur muss also der Partialdruck des Ozons ein Maximum erreichen. Über die Höhe dieser Temperatur und den Wert des Maximaldruckes kann man nur ungefähre Angaben machen. Unseren heutigen Kenntnissen entsprechend muss man 80,000 cal.[3] als den wahrscheinlichsten Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs ansehen. Die chemische Konstante für atomistischen Sauerstoff ist gänzlich unbekannt. Wir nehmen dieselbe zu 0,4 an. Unter Zugrundelegung dieser Werte nimmt die NERNST'sche Näherungsformel für das Dissoziations-Gleichgewicht des Sauerstoffs die Form an

$$3) \quad \log K_p = \log p O_2 - 2 \log p O = \frac{17{,}500}{T} - 1{,}75 \log T + 2$$

Bei Atmosphärendruck erhält man hieraus die folgenden Partialdrucke:

[1] l. c. S. 37.
[2] Meddel. K. Vet. Akad:s Nobelinstitut, Bd 6, N:o 7, p. 25 (1923).
[3] BORN und GERLACH, Zeitschr. f. Phys. 5, 441 (1921).

Tabelle 1.

T	p_{O_2}	p_O
2,000	0,997	0,0033
2,500	0,970	0,030
3,000	0,875	0,125
3,500	0,673	0,327
4,000	0,410	0,590
4,500	0,200	0,800

Bei 4,000° würde demnach bei einem Gesamtdruck von einer Atm. der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs 0,59 Atm. betragen. Eine so weit gehende Dissoziation erscheint unwahrscheinlich. Man ist zunächst geneigt, den Fehler in einer falschen Annahme der Dissoziationswärme oder der chemischen Konstanten zu suchen. Der angenommene Wert der Dissoziationswärme wird von BORN und GERLACH als Maximalwert bezeichnet. Ein niedrigerer Wert der Dissoziationswärme würde aber den Dissoziationsgrad noch erhöhen. Und ebenso gibt eine Vergrösserung des schon recht niedrig angesetzten Wertes der chemischen Konstante des atomaren Sauerstoffs eine Vergrösserung des Dissoziationsgrades. Es wurde daher trotz der erwähnten Bedenken mit obigen Dissoziationsgraden gerechnet. Man erhält damit die folgenden Ozongleichgewichtsdrucke bei Atmosphärendruck.

Tabelle 2.

T	p_{O_3}
1,000	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$ Atm.
1,500	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$ »
2,000	$8{,}5 \cdot 10^{-9}$ »
2,500	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$ »
3,000	$8{,}2 \cdot 10^{-8}$ »
3,500	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$ »
4,000	$8{,}1 \cdot 10^{-8}$ »
4,500	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$ »

Der Maximaldruck des Ozons liegt also bei etwa 3,500° und beträgt rund 10^{-7} Atm. Das gesamte Zustandsdiagramm des Sauerstoffs nimmt sich darnach folgendermassen aus (s. Fig. 1), wobei die Ozonkonzentration der besseren Darstellbarkeit wegen um das 10^6-fache übertrieben gezeichnet ist.

Die später zu beschreibenden Versuche wurden so angestellt, dass der Maximaldruck der Explosion stets über Atmosphärendruck liegt. Da er von der erreichten Maximaltemperatur abhängt, so lässt sich sein exakter Wert erst nach

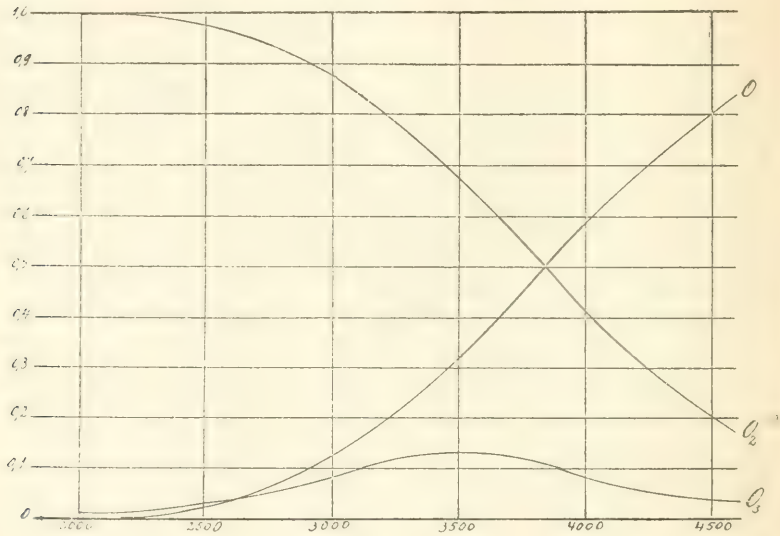


Fig. 1.

Berechnung dieser bestimmen. Er liegt bei allen Versuchen zwischen 3 und 10 Atmosphären. Die Ozonkonzentration steigt mit der Wurzel aus dem Gesamtdruck an. Es sind somit Konzentrationen zu erwarten, die zwar wesentlich grösser, im äussersten Falle aber dreimal so gross sind wie die in obiger Tabelle angegebenen Partialdrucke. Der Grössenordnung nach gibt also obige Tabelle die zu erwartenden Konzentrationen richtig wieder.

Wenn den Werten selbst infolge der Unsicherheit der Rechengrundlagen keine grosse Genauigkeit zukommt, so beweist diese Überschlagsrechnung doch mit Sicherheit, dass, wenn überhaupt Ozon mit Sauerstoff im thermischen Gleichgewicht steht, die auch im besten Falle zu erwartende Maximalkonzen-

tration ausserordentlich klein ist und an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt.

Berechnung der erreichbaren Maximaltemperatur bei der Explosion von Sauerstoff-Ozon-Gemischen.

Die Berechnung der bei der Explosion von Ozon-Sauerstoff-Gemischen in einem abgeschlossenen Volumen eintretenden Temperaturerhöhung ist insofern einfach, als die freiwerdende Wärmemenge nur zur Erhitzung des nach der Explosion im Explosionsgefäss vorhandenen Sauerstoffs dient. Die bei jeder erreichbaren Temperaturen mit dem Sauerstoff im Gleichgewicht befindlichen Ozonmengen sind so gering, dass sie bei der Berechnung der Temperaturerhöhung vernachlässigt werden können.

Es sei Q die freiwerdende Wärmemenge, m die Anzahl Mole Sauerstoff nach der Explosion, C_v die Molarwärme des Sauerstoffs bei konstantem Volumen, T_1 und T_2 die Temperatur vor bezw. nach der Explosion. Dann besteht die Gleichung:

4) $$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_v \, . \, dT$$

Ist die Abhängigkeit von C_v von der Temperatur T in analytischer Form bekannt, so erlaubt Gleichung 4) bei gegebenen Q, m und T_1 nach ausgeführter Integration T_2 zu berechnen. Eine einfache Überlegung zeigt, dass die Temperaturerhöhung $T_2 - T_1$ unabhängig vom Volumen, Anfangsdruck und solange T_1 nur um wenige Grade variiert, auch unabhängig von der Anfangstemperatur des verwandten Gemisches ist. Die Temperaturerhöhung ist nur bedingt durch den z. B. in Volumprozent ausgedrückten Ozongehalts des Gemisches und den Temperaturverlauf der Molarwärme des Sauerstoffs.

Zur Vereinfachung der Rechnung werde deshalb im folgenden eine Gasmenge betrachtet, die in einem Raume von 22,4 Liter bei 0° C oder 273° abs. den Druck 1 Atm. hat. Die Ozonkonzentration des Gemisches sei a Volum %. In dem betrachteten Raume sind demnach $a/100$ Mol. Ozon vorhanden, durch deren plötzliche Zersetzung wegen

$$O_3 = \frac{3}{2} O_2 + 34{,}500 \text{ cal}$$

eine Wärmemenge von

$$Q = 34{,}500 \, . \, \frac{a}{100} \text{ cal}$$

frei wird, während nun in dem Raume $1 + \frac{a}{200}$ Mol. Sauerstoff vorhanden sind. Es ist dann

$$5) \qquad 345 \cdot a = \left(1 + \frac{a}{200}\right) \int_{273}^{T} C_v \cdot dT.$$

Nach einer Arbeit von RACKÉ[1] wird der Temperaturverlauf der Molarwärme des Sauerstoffs in dem Temperaturbereich von 1,500—3,200° abs. sehr genau durch den Ausdruck

$$6) \qquad C_v = 5{,}22 + 4{,}2 \cdot 10^{-4}\, T$$

wiedergegeben. Erweitert man die Gültigkeit dieser Formel nach unten bis auf 273° abs., so erhält man bei dieser Temperatur $C_v = 5{,}33$, während gemessen ist 5,05 cal. Im Temperaturbereich von 273—1,500° abs. begeht man demnach bei Anwendung der RACKÉ'schen Formel höchstens einen Fehler von 5,5 %.

Setzt man 6) in 5) ein, und löst nach T auf, so findet man

$$7) \qquad T = 12{,}428 + \sqrt{10^4 (16{,}133 + 32{,}857 \frac{a}{200 + a})}.$$

Tabelle 3.

Vol. % O_3 a	Maximaltemp. T	Temperaturdiff. für je 10 % O_3
10	875	
		526
20	1,401	
		461
30	1,862	
		409
40	2,271	
		369
50	2,640	
		330
60	2,970	
		300
70	3,270	
		280
80	3,550	
		245
90	3,795	
		234
100	4,029	

[1] H. RACKÉ, Dissertation Berlin 1919. (Unveröffentlicht.)

Bei dieser Berechnung ist der Zerfall des Sauerstoff-Moleküls ausser acht gelassen. Da nämlich die Dissoziationswärme des Sauerstoffs bei weitem nicht mit der gleichen Sicherheit wie die Bildungswärme des Ozons bekannt ist, so lassen sich die unter Berücksichtigung des Sauerstoff-Zerfalls erreichbaren Maximaltemperaturen nicht mit der gleichen Sicherheit wie die obigen berechnen. Setzt man die Zerfallswärme des Sauerstoffs gleich 80.000 cal[1] und die spezifische Wärme des atomaren Sauerstoffs gleich 3 cal, so lässt sich für die Berechnung der korrigierten Maximaltemperatur die Gleichung aufstellen

$$8)\quad 345\,a - 80{,}000\left(1+\frac{a}{200}\right)p_{0_T} = \left(1+\frac{a}{200}\right)\left[\int_{273}^{T}(1+p_0)\,C_v\,dT + 3\int_{273}^{T}p_0\,dT\right].$$

Hierbei ist p_0 der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs in Bruchteilen einer Atm. wenn der Gesamtdruck eine Atm. beträgt und p_{0_T} die entsprechende Grösse bei der maximal erreichten Temperatur T. Durch Umformung der Gleichung 8 erhält man

$$9)\quad 345\,a = \left(1+\frac{a}{200}\right)\left[80{,}000\,p_{0_T} + \int_{273}^{T}C_v\,dT - \int_{273}^{T}(C_v-3)\,p_0\,dT\right].$$

Nach Tab. 1 ist der Wert von p_0 bei Temperaturen bis 2,000° verschwindend klein. Im letzten Integral von 9) kann daher die untere Grenze durch 2,000 ersetzt werden. Da nun, wie die weitere Berechnung zeigt, die höchste erreichbare Temperatur nicht mehr als 3,000° beträgt, so wird

$$\int_{2{,}000}^{3{,}000}(C_v-3)\,p_0\,dT \ll (6{,}48-3)\;0{,}125\,.\,1{,}000 = 435.$$

[1] S. S. 4.

Hierbei ist 6,48 bezw. 0,125 der Wert von C_v bzw. p_0 bei 3,000°. Wegen der Grösse der übrigen Glieder kann man das letzte Integral in 9) vernachlässigen. Man hat demnach

$$10) \qquad \frac{69{,}000\, a}{200 + a} = \int_{273}^{T} C_v dT + 80{,}000\, p_{0_T}.$$

Die Grösse p_0, der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs, lässt sich im Intervall von 2,000—3,000° durch eine quadratische Funktion darstellen. Unter Benutzung der Werte der Tabelle 1 findet man in diesem Gebiete

$$11) \qquad p_0 = 0{,}5793 - 0{,}5612 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}1366 \cdot 10^{-6}\, T^2.$$

Setzt man diesen Wert von p_0 und den in 6) angegebenen Wert von C_v in Gleichung 10) ein, so ergibt sich für T eine quadratische Gleichung mit der Wurzel

$$12) \qquad T = 1{,}781 + 1{,}000 \sqrt{\frac{6{,}195\, a}{200 + a} - 0{,}859}.$$

Daraus ergeben sich folgende T-Werte.

Tabelle 4.

Vol. % O_3 a	Maximaltemp. T	Temperaturdiff. für je 10 % O_3
10	875	
		526
20	1,401	
		461
30	1,862	
		335
40	2,197	
		200
50	2,397	
		139
60	2,536	
		109
70	2,645	
		90
80	2,735	
		77
90	2,812	
		68
100	2,880	

Man kommt zu etwas veränderten Werten der Maximaltemperatur, wenn man berücksichtigt, dass bei Erwärmung eines Gasgemisches in einem abgeschlossenen Volumen der Druck des Gemisches proportional mit der Temperatur zunimmt. Hierdurch wird die Dissoziation des Sauerstoffs zurückgedrängt. Unterhalb 2,500° ist seine Dissoziation an sich so gering, dass dies für die Temperatur-Berechnung keine Rolle spielt. Die höchste Korrektur wäre für 100 %-iges Ozon von Atmosphärendruck anzubringen. In diesem Falle steigt die Maximaltemperatur von 2,880° auf 3,300°. Da aber bei den Versuchen mit hohem Ozongehalt der Anfangsdruck weniger als eine halbe Atmosphäre betrug und die Strahlungs- und Leitungsverluste während der Explosion, die im folgenden noch näher diskutiert werden, die Temperatur noch weiter herunter drücken, so geben die Zahlen obiger Tabelle die bei den folgenden Versuchen erreichten Maximaltemperaturen annähernd richtig wieder.

Empfindlichkeit des Ozonnachweises durch Jodkalium.

Schon bei den ersten Versuchen, die zur Bestimmung des Ozongleichgewichtes nach der Explosionsmethode angestellt wurden, stellte sich heraus, dass es sich nur um sehr geringe Ozonmengen handeln könne, gegen welche sowohl das Tetramethylbasenpapier von ARNOLD und MENTZEL als auch das auf 240° vorgewärmte Silberblech von MANCHOT als unempfindlich sich erwiesen. Einzig und allein durch Jodkaliumstärkepapier — das empfindlichste wenn auch nicht sicherste Mittel zum Ozonnachweis — konnte in der Explosionsbürette Ozon nachgewiesen werden. Da bei der benutzten Versuchsanordnung eine Bildung von Stickoxyd, welches ja auch Jodkaliumstärkepapier bläut, nicht in Frage kam[1], so konnte letzteres als Mittel zum Ozonnachweis verwendet werden.

Bei passender Versuchsanordnung lässt sich die Färbung des Jodkaliumpapieres zu einer ziemlich genauen quantitativen Bestimmung äusserst kleiner Ozonkonzentrationen verwenden und zwar durch Vergleich mit denjenigen Flecken, die durch bestimmte kleine Ozonmengen entstehen.

Eine kleine Kugel von 22 ccm Inhalt war mit zwei seitlich angesetzten Hähnen versehen, von denen der eine einen Schliff

[1] S. S. 18.

trug, der an einem mit einer Wasserstrahlpumpe verbundenen Manometer angesetzt werden konnte. Die Kugel wurde mit einem Ozon-Sauerstoffgemisch von etwa 10 Volumen-% Ozon unter Atmosphärendruck gefüllt. Sie enthielt demnach 4,7 mg Ozon. Jetzt wurde die Kugel an das Manometer angesetzt und auf 76 mm = $^1/_{10}$ Atm. evakuiert. Nachdem durch Öffnen des freien Hahnes trockene Luft in die Kugel eingeströmt war und sich darin Atmosphärendruck wieder eingestellt hatte, konnten durch wiederholte Anwendung des Verfahrens Mengen von $4{,}7 \cdot 10^{-1}$, $4{,}7 \cdot 10^{-2}$, $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ mg Ozon in der Kugel eingeschlossen werden. Die einzelnen Evakuationen folgten aufeinander im Zeitraume von 15—20 Minuten, um dem an den Wänden der Kugel etwa okkludierten Ozon zu erlauben, in den Gasraum zu diffundieren. Diese Vorsichtsmassregel erwies sich jedoch als unnötig.

Zunächst nach viermaligem Evakuieren wurde die Kugel vom Manometer abgenommen und an dem Schliff eine Kapillare angesetzt, unter deren Spitze ein Streifen Jodkaliumpapier geschoben wurde. In die Kugel wurde dann Pressluft eingeleitet, sodass der Inhalt der Kugel durch die Kapillare gegen das Papier strömte. Erst nach dem siebenten Evakuieren unterblieb die Färbung des Papiers, während eine Ozonmenge von $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ mg (6 mal evakuiert) und selbst von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mg noch einen kleinen aber deutlichen Fleck auf dem Papier verursachten. Leider konnten die so erhaltenen Standardflecke nicht aufbewahrt werden, weil selbst beim Aufbewahren zwischen zwei an den Rändern mit Picein gedichteten Glasscheiben nach einiger Zeit (24 Stunden) eine Veränderung der Fleckgrösse und Intensität bemerkbar wurde.

Da bei dieser Untersuchung von 10 Vol-%-igem Ozon ausgegangen wurde, so betrug nach sechsmaligem Evakuieren der Kugel auf $^1/_{10}$ Atmosphären der Partialdruck des Ozons nur noch 10^{-7} Atm. Es sind also Ozonmengen noch nachweisbar, die in einem Gefäss von 22 ccm den Partialdruck $5 \cdot 10^{-8}$ Atm. haben würden. Bei Berechnung des Sauerstoff-Ozongleichgewichts nach dem NERNST'schen Theorem findet man, dass der Ozonpartialdruck bei Temperaturen von 2—3,000° von dieser Grössenordnung ist. Es empfahl sich demnach, um nicht an der Grenze der Nachweisbarkeit des Ozons zu bleiben, die Untersuchung der thermischen Ozonbildung nach der Explosionsmethode in einem Gefäss vorzunehmen, dessen Volumen

viel grösser als 22 ccm war. Man ist jedoch in der Auswahl der Grösse des Gefässes dadurch beschränkt, dass die Erzeugung grosser Mengen hochprozentigen Ozons im Laboratorium sehr zeitraubend und gefährlich ist.

Ausführung der Explosionen.

Zur Untersuchung der thermischen Ozonbildung wurde ein Gefäss von der in der Figur 2 abgebildeten Form verwendet. An eine Kugel aus dickem Glas, die mehrere Atmosphären Druck aushielt, wurden seitlich zwei Glasröhren mit Hähnen angesetzt. Das linke Rohr trug in kurzem Abstand hintereinander 2 Hähne von weiter Bohrung, sowie einen Glasschliff, der sowohl an die Ozonapparatur als auch an das in Figur 2 abgebildete Manometer angesetzt werden konnte. In der Kugel waren zwei dicke Platindrähte mit einem Spitzen-Abstand von ca. 3 mm eingeschmolzen. Sie waren an Kupferdrähten angelötet, welche durch dünne, angeschmolzene Glasröhren geführt und geschützt wurden.

Die Kugel, die 127,3 ccm fasste, wurde zunächst mit der Ozonapparatur verbunden und evakuiert. Dann wurde in der Verflüssigungsapparatur befindliches, hochprozentiges Ozon unter den verschiedensten Drucken in die Kugel hineindestilliert. Hierauf wurde sie an das Manometer angesetzt. Dieses erlaubte durch Messung des Druckes in der Kugel vor und nach der Explosion die Ozonkonzentration des Gases zu bestimmen.[1]

Das Manometer war ein offenes Quecksilbermanometer mit Einstellbirne. In dem Schenkel, der mit dem Ozon in Berührung kam, befand sich eine Schicht von 4 cm Paraffinöl über dem Quecksilber, um es gegen die Einwirkung des Ozons zu schützen.

Die Messung erfolgte in folgender Weise:

Die Einstellbirne wurde bei offenem Hahn 4 gesenkt und der Raum zwischen Hahn 3 und 5 evakuiert. Nach Schliessen

---

[1] Es sei P der Druck des Gemisches, der unbekannte Partialdruck des Ozons sei p. Dann gibt der Ausdruck $\frac{100 \cdot p}{P}$ den Prozentgehalt des Ozons in Vol. % an. Durch die Zersetzung des Ozons erhöhe sich der Druck um ΔP. Dann ist wegen $O_3 = \frac{3}{2} O_2$ $\Delta P = \frac{p}{2}$. Man hat also Vol. % $O_3 = 200 \cdot \frac{\Delta P}{P}$.

von 5 wurde Hahn 2 und 3 geöffnet und die Birne soweit gehoben, bis die Kuppe des Quecksilbers eine dicht unter Hahn 4 angebrachte Marke erreichte. Das Volumen v' zwischen Hahn 2 und dieser Marke betrug 2,4 ccm. Eine Schraubenvorrichtung, seitlich am Manometerbrett angebracht, erlaubte eine genaue

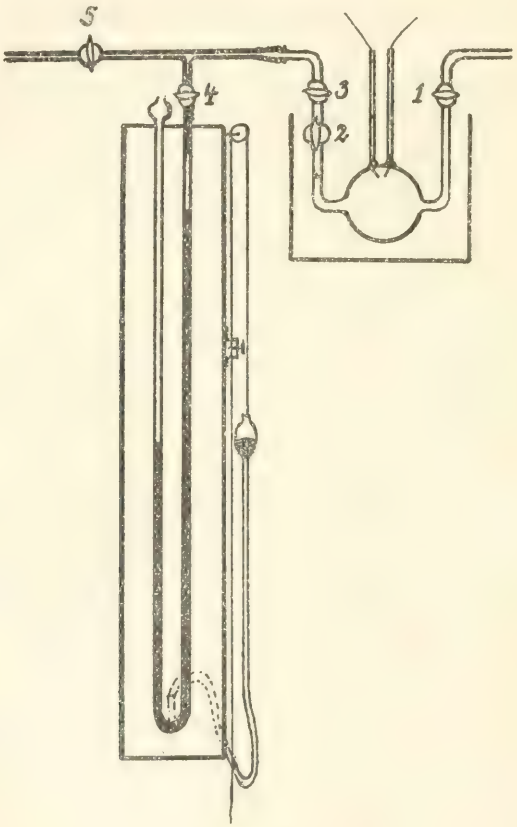


Fig. 2.

Einstellung. Der Unterschied der Quecksilberhöhen in den beiden Schenkeln wurde vom Barometerstand abgezogen, wodurch sich der Druck P in der Kugel ergab. Jetzt wurde Hahn 2 geschlossen, die Birne gesenkt und der Raum zwischen Manometer und Hahn 2 evakuiert. Nun wurde 3 geschlossen und 2 geöffnet, sodass sich in der Bohrung des geschlossenen Hahns 3 kein Ozon mehr befand. Nun wurden die Pole der Secun-

därspule eines kleinen Funkeninduktors mit der Kugel verbunden und ein Funken hindurchgeschickt, wodurch das Ozon explodierte. Hierbei wurde besonders im Dunkeln ein, je nach der Ozonkonzentration mehr oder minder helles kurzes Aufleuchten des Kugelinhalts beobachtet. Da nach TRAUTZ und SEIDEL[1] beim Zerfall von reinen Ozon-Sauerstoffgemischen Chemoluminiszens nicht beobachtet wird, so ist dieses Aufleuchten durch das Glühen des auf hohe Temperatur erhitzten Sauerstoffs zu erklären.

Nach der Explosion wurde der Druck p im Raume $v + v'$ festgestellt und auf das Volumen v der Kugel reduziert. Der Ausdruck

$$\frac{200 \cdot \left(p \frac{v + v'}{v} - P \right)}{P}$$

gibt den Vol.-%-Gehalt des Kugelinhalts an Ozon.

Der Inhalt der Kugel nach der Explosion wurde, wie auf Seite 12 beschrieben, gegen ein Stück Jodkaliumstärkepapier strömen gelassen.

Das Ergebnis der Messungen war (vergl. Tab. 5), dass in der verwendeten Apparatur bei der Explosion von 12—37 %-igem Ozon im Rückstand kein Ozon mehr nachweisbar war. Bei der Explosion vom 45 %-igem Ozon und darüber konnten nach der Explosion Ozonmengen von $5—10 \cdot 10^{-6}$ mg, entsprechend einem Partialdruck von $2—4 \cdot 10^{-7}$ Atm., nachgewiesen werden. Die Ozonmenge im Rückstand war nach der Explosion von 45 %-igem bis 94 %-igem Ozon immer die gleiche. Die einzelnen Flecke unterschieden sich jedenfalls nicht so, dass der Konzentrationsunterschied des Ozons eine Zehnerpotenz betragen könnte. Der bei Versuch Nr. 5—11 gefundene Ozondruck liegt also in den Grenzen zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $4 \cdot 10^{-8}$; eine genauere Angabe gestatten die vorliegenden Messungen nicht.

Innerhalb der naturgemäss recht weiten Fehlergrenzen stimmen die experimentell gefundenen und theoretisch berechneten Ozondrucke bei Versuch 1—7 überein. Die Abweichungen bei den Versuchen 8—11, bei denen die berechneten

[1] Ann. d. Phys. (4) 67, 528 (1922).

Tabelle 5.

Nr.	P	$p \cdot \frac{v+v'}{v}$	Vol. % O_3	T	T_{korr}	ber. für T	ber. für T_{korr}	gef.
1	756	805	12,6	1,014	1,014	$3{,}1 \cdot 10^{-12}$	$3{,}1 \cdot 10^{-12}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
2	755	828	19,2	1,364	1,364	$4{,}1 \cdot 10^{-10}$	$4{,}1 \cdot 10^{-10}$	»
3	668	770	30,3	1,874	1,874	$6{,}6 \cdot 10^{-9}$	$6{,}6 \cdot 10^{-9}$	»
4	692	820	37,0	2,148	2,096	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	»
5	642	786	45,1	2,459	2,299	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	$2—4 \cdot 10^{-8}$
6	700	865	46,8	2,522	2,333	$4{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$	»
7	501	645	57,7	2,894	2,504	$7{,}3 \cdot 10^{-8}$	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	»
8	397	534	68,7	3,231	2,631	$1{,}04 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$	»
9	405	574	83,5	3,636	2,762	$1{,}17 \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	»
10	308	445	89,0	3,770	2,805	$1{,}04 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	»
11	322	473	94,0	3,888	2,840	$9{,}2 \cdot 10^{-8}$	$6{,}9 \cdot 10^{-8}$	»

Ozondrucke zwischen 5 und $7 \cdot 10^{-8}$, die gefundenen aber zwischen 2 und $4 \cdot 10^{-8}$ Atmosphären liegen, sind zu klein, als dass es sich entscheiden liesse, ob der Fehler in der Berechnung oder der Ozonbestimmung liegt. Bemerkenswert ist, dass das zunächst überraschende Ergebnis, dass die zurückbleibende Ozonkonzentration bei der Explosion von 45—94 %-igen Ozon nahe die gleiche ist, mit der Berechnung übereinstimmt. Denn nach dieser sollte in diesem Gebiete der Ozondruck nur von 2,7 bis $6{,}9 \cdot 10^{-8}$ Atmosphären ansteigen, ein Unterschied, der nach der bisher angewandten Methode nicht mehr nachweisbar ist.

Es soll daher versucht werden, den Ozonnachweis zu verfeinern. Gelingt dies, so kann man, indem man die hier aufgestellte Gleichung für das Sauerstoff-Ozon-Gleichgewicht als richtig voraussetzt, die Ergebnisse der Versuche dazu benutzen, um das Gleichgewicht zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff zu bestimmen, über das bisher noch so gut wie garnichts bekannt ist.

Die thermisch maximal erreichbare Ozonkonzentration (ca. 10^{-5} Vol. %) ist unerwartet klein. Unter keinen Umständen kann man also einen Partialdruck von 10^{-6} Atm. oder einen noch höheren Partialdruck im thermischen Gleichgewicht mit Sauerstoff von Atmosphärendruck erhalten. Wenn F. FISCHER

und MANCHOT solche und noch viele tausend Mal höhere Ozondrucke beobachteten, so ist mit Sicherheit erwiesen, dass dieselben nicht durch rein thermische Ozonbildung zustande gekommen sind. Weder die Ozonbildung am glühenden NERNST-Stift[1], noch die bei der elektrischen Bogen- oder Funkenentladung[2], noch die in der Knallgasflamme[3] ist eine rein thermische. Die thermische Ozonbildung ist vielmehr unter allen diesen Versuchsbedingungen so klein, dass sie neben der elektrischen oder chemischen gänzlich vernachlässigt werden kann.

Diskussion der Fehlerquellen.

Man könnte gegen die obigen Betrachtungen zunächst den Einwand erheben, dass das Gleichgewicht erst bei einer tieferen als der Maximaltemperatur einfriert, und dass der gefundene Gleichgewichtsdruck dieser tieferen Temperatur entspricht. Dagegen spricht, dass bei der Explosion von verdünnterem Ozon bis hinauf zu Ozon von 37 Vol. % im zurückbleibenden Gase kein Ozon nachweisbar war, sondern dieses erst bei der Explosion von 45 Vol. %-igem Ozon auftrat. Diesen beiden Konzentrationen entsprechen die Maximaltemperaturen von 2,096° und 2,299°. In diesem Temperaturgebiet wurde demnach eine Gleichgewichtsverschiebung noch experimentell nachgewiesen. Die Tatsache, dass bei höheren Ozonkonzentrationen unabhängig von der angewandten Ozonmenge immer die gleiche Ozonkonzentration nach der Explosion wiedergefunden wurde, schien zunächst dafür zu sprechen, dass das Gleichgewicht in diesem Gebiete eingefroren ist. Die theoretische Berechnung beweist aber, dass sich die Gleichgewichtskonzentration in diesem Temperaturgebiet nur so wenig ändert, dass dies der Beobachtung entgehen musste. —

Bisher wurde die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass die theoretisch erreichbare Maximaltemperatur auch wirklich erreicht wurde. Dies wird bei der Explosion von Gasgemischen im allgemeinen um so mehr der Fall sein, je grösser Druck und Volumen des zur Explosion gebrachten Gases sind.[4]

[1] F. FISCHER, l. c.
[2] F. FISCHER und O. RING, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. *41*, 919 (1908).
[3] MANCHOT, l. c.
[4] SIEGEL, Z. f. Ph. Ch. *87*, Heft 6.

Bei dieser Untersuchung konnte aber aus den schon angeführten Gründen das Volumen der Kugel nicht grösser als 127 ccm und der Anfangsdruck nicht höher als Atmosphärendruck gewählt werden. Praktische Erfahrungen bei der Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen nach der Explosionsmethode haben gelehrt, dass unter den hier innegehaltenen Versuchsbedingungen die Maximaltemperatur sicher nicht ganz erreicht wird. Es wurde daher versucht, die wirklich erreichte Explosionstemperatur durch Strahlungsmessung zu bestimmen. Da die Chemiluminiszens beim Zerfall des *reinen* Ozons, falls überhaupt vorhanden[1], jedenfalls von geringem Betrage ist, so konnte man daran denken, aus dem Maximum der Strahlungskurve die Höhe der Explosionstemperatur zu berechnen. Daher wurde versucht, das Spektrum des bei der Explosion zum hellen Glühen gebrachten Gases aufzunehmen. Es wurden zu diesem Zwecke Explosionen von 70 %-igem Ozon in der Dunkelkammer vor dem Spalt eines Spektrographen ausgeführt, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass das Funkenspektrum des zündenden Funkens nicht mitphotographiert wurde. Obwohl hochempfindliche Platten benutzt und bis zu 10 Aufnahmen auf derselben Stelle einer Platte gemacht wurden, blieb diese unbelichtet. Dies erklärt sich durch die Lichtschwachheit des benutzten Spektrographen, sowie dadurch, dass das glühende Gas nur ausserordentlich kurze Zeit sichtbares Licht ausstrahlte, sodass es auf die Platte nicht im merklichen Grade wirkte.

Es wurde auch noch versucht durch Berechnung der Explosionsdauer und des Wärmeverlustes während dieser Zeit durch Strahlung und Leitung die Differenz zwischen theoretischer und wirklicher Explosionstemperatur zu ermitteln, ohne jedoch zu praktisch brauchbaren Ergebnissen zu gelangen. Da auch die Konzentrationen nur der Grössenordnung nach bestimmt werden konnten, so ist diese Unsicherheit in der Temperaturbestimmung für das Endergebnis nicht von ausschlaggebender Bedeutung. —

Da bei hohen Temperaturen auch Stickoxyd beständig ist und da sich in der Kugel, die nur auf 0,01 mm Quecksilber evakuiert worden war, Spuren von Stickstoff sicher befanden, so bestand die Möglichkeit, dass der beobachtete Fleck nicht von Ozon, sondern von dem etwa gebildeten Stickoxyd herrührte. Es wurde deshalb die Kugel nach der ersten Evakua-

[1] TRAUTZ und SEIDEL, l. c.

tion wiederholt mit stickstoffreiem Ozon gefüllt und evakuiert, bis der Partialdruck des Stickstoffs nur noch 10^{-9} Atm. ausmachte. Da nun der Stickstoff auf thermischem Wege nur bis zu etwa 3 % in Stickoxyd übergeführt werden kann, so konnte der Partialdruck des Stickoxyds nach der Explosion höchstens $3 \cdot 10^{-11}$ Atm. betragen. Das entspricht aber einer Gasmenge, die jenseits jeder Nachweisbarkeit durch Jodkaliumpapier liegt.[1] Da aber trotzdem ein Fleck von gleicher Grösse und Intensität beobachtet wurde, so konnte er nur von gebildetem Ozon herrühren.

Unzweifelhaft ist ferner die Ozonbildung auch dadurch bewiesen, dass selbst wenn bei der Explosion von hochprozentigem Ozon mehrere Millimeter Stickstoffdruck in der Kugel vorhanden waren, eine Änderung in der Grössenordnung des Fleckes nicht eintrat. Unter den hier innegehaltenen Versuchsbedingungen fand also überhaupt keine Stickoxydbildung statt. Das lässt sich durch den Umstand erklären, dass sich das Gasgemisch nur so kurze Zeit bei hoher Temperatur befand, dass sich das Gleichgewicht

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

nicht einstellen konnte. Man muss darnach annehmen, dass die Einstellung des Ozongleichgewichtes schneller erfolgt als die des Stickoxydgleichgewichtes. In der Tat ist auch die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxyds viel kleiner als diejenige des Ozons. Das geht schon aus den Strömungsversuchen von F. FISCHER hervor. Durch den glühenden NERNST-Stift wird in Luft bei geringen Gasgeschwindigkeiten nur Stickoxyd, bei hohen Gasgeschwindigkeiten nur Ozon gebildet.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des thermischen Ozon-Sauerstoff-Gleichgewichtes erfolgt am besten durch Untersuchung des bei der Explosion von Ozon-Sauerstoffgemischen zurückbleibenden Gases. Dieses besteht bei der Explosion eines Gemisches, welches

[1] Ein Versuch zeigte, dass die durch Jodkaliumpapier gerade noch nachweisbare Menge Stickoxyd etwa 50 mal grösser ist als die entsprechende Menge Ozon.

weniger als 37 Vol. % Ozon enthält, aus reinem Sauerstoff. Die hierbei theoretisch erreichbare Maximaltemperatur beträgt 2,130° abs. Die mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehenden Ozonmengen liegen also bis zu dieser Temperatur unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit, der Partialdruck beträgt bei einem Gesamtdruck von einer Atmosphäre weniger als $2 \cdot 10^{-8}$ Atm. Bei der Explosion von 45 Vol. %-igem bis 94 Vol. %-igem Ozon beträgt der Ozon-Partialdruck nach der Explosion unabhängig von der Anfangskonzentration des Ozons zwischen 2 und $4 \cdot 10^{-8}$ Atmosphären. Bei diesen Explosionen können Maximaltemperaturen von 2,300—2,850° erreicht werden.

Nach dem NERNST'schen Theorem ist etwa $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Atm. der maximale Ozondruck, der sich thermisch in reinem Sauerstoff von Atmosphären-Druck bilden kann. Dieser Druck wird bei etwa 3,500° abs. erreicht. Bei höherer Temperatur nimmt die Ozonkonzentration wieder ab, da sich dann die Dissoziation des molekularen Sauerstoffs geltend zu machen beginnt. Innerhalb der naturgemäss sehr weiten Fehlergrenzen dieser Versuche stimmen die gefundenen und die theoretisch berechneten Ozonkonzentrationen vollkommen überein. Der Grössenordnung nach gibt also die Berechnung die Lage des Sauerstoff-Ozon-Gleichgewichtes richtig wieder. Hierdurch ist erwiesen, dass dieses Gleichgewicht bei so kleinen Ozonkonzentrationen liegt, dass kein Experimentator bisher die thermische Ozonbildung beobachten konnte. Diese wurde vielmehr erst durch die hier benutzte Verfeinerung des Ozonnachweises bestimmbar.

Die experimentellen Bestimmungen wurden im Phys.-Chem. Institut der Universität Berlin, die theoretischen Berechnungen im Nobelinstitut för fysikalisk kemi in Stockholm ausgeführt.

Tryckt den 31 december 1923.

Uppsala 1923. Almqvist & Wiksells Boktryckeri A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 9.

Untersuchungen über die Beständigkeit und Zersetzungsprodukte der Thioschwefelsäure.

Von

E. H. RIESENFELD und **E. GRÜNTHAL.**

Mitgeteilt am 10 Oktober 1923 durch S. A. ARRHENIUS und Å. G. EKSTRAND.

Von der freien Thioschwefelsäure ist allgemein bekannt, dass sie unbeständig ist und in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Noch in den neuesten Lehrbüchern von TRAUTZ[1] und EPHRAIM[2] finden sich Angaben über die sehr schnelle Zersetzlichkeit dieser Säure. Als Zerfallsprodukte werden neben Schwefeldioxyd und Schwefel, Polythionsäuren, Schwefelsäure und in einigen Fällen sogar Schwefelwasserstoff genannt. So wurde von SPRING[3] und VORTMANN[4] die Ansicht geäussert, dass Schwefelwasserstoff als Zwischenprodukt an dem Reaktionsmechanismus beteiligt sei. HOLLEMAN[5] versuchte den Schwefelwasserstoff qualitativ nachzuweisen und erbrachte durch den negativen Ausfall der Prüfung den Beweis, dass beim Ansäuern der Thiosulfatlösung keinesfalls Schwefelwasserstoff entsteht, und dass somit die aufgestellten Reaktionsgleichungen von

[1] Lehrbuch der Chemie (1922) S. 147.
[2] Anorganische Chemie (1922) S. 428.
[3] Bull. Acad. Belg. 42 (1876).
[4] Ber. der dtsch. chem. Ges. *22*, 2307 (1889).
[5] Chem. Zentralbl. 1895, *2*, 279.

SPRING und VORTMANN jeglicher Unterlage entbehren. Trotz gleicher Hypothese für die Bildung des Zwischenproduktes unterscheiden sich SPRING und VORTMANN in der Auffassung über das Vorhandensein von Polythionsäuren. Während SPRING Trithionsäure fand, die sich im Verlaufe der Reaktion weiter umsetzte, meinte VORTMANN Tetrathionsäure festgestellt zu haben, die bis zu 20 % des angewandten Thiosulfates entstand, neben Spuren von Pentathionsäure. HOLLEMANN wiederum ist der Ansicht, dass fast gar keine Polythionsäuren entstehen. Er folgert dies aus der freilich nur während 24 Stunden verfolgten Beständigkeit des Alkalititers, der bei einem Reaktionsverlauf wie z. B.

$$5\ H_2S_2O_3 = 2\ H_2S_5O_6 + 3\ H_2O$$

beständig abnehmen müsste. Auch machte HOLLEMANN die Beobachtung, dass bei Gegenwart von schwefliger Säure in geschlossenen Gefässen Thioschwefelsäure nach 24 Stunden noch nicht vollständig zersetzt ist. Er fällte nach dieser Zeit durch Neutralisieren der Lösung Natriumthiosulfat wiederum aus. DEBUS[1] stellte experimentell fest, dass solche Lösungen Polythionsäuren enthalten. Er wies sie mit vielen Identitätproben sorgfältiger nach als seine Vorgänger, die sich oftmals wie z. B. FLÜCKIGER[2] mit ammoniakalischer Silbernitratlösung als Reagenz begnügt hatten. Einen neuen Beitrag über den Verlauf der Reaktion erbrachte VAUBEL[3], der Schwefelsäure bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure feststellte, während es VORTMANN nicht gelang, die Schwefelsäure nachzuweisen. Seiner Meinung nach stammte die von VAUBEL gefundene Schwefelsäure aus dem Thiosulfat, das natriumsulfathaltig war. LANDOLT führte seine bekannte Untersuchung »Über die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wässrigen Lösungen»[4] in offenen(!) Bechergläsern aus und glaubte, dass die Thioschwefelsäure solange beständig ist, bis die Schwefelausflockung sichtbar wird. Diese Ansicht widerlegte HOLLEMAN durch den Nachweis, dass die Zersetzung der Thioschwefelsäure sofort beim Ansäuern des Thiosulfats beginnt. Wurde nämlich die Reaktion durch Neu-

[1] Annalen der Chemie *244*, 176 (1888).
[2] Jahresberichte *1863*, 149.
[3] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *22*, 1686 (1889).
[4] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *16*, 2958 (1883).

tralisation mit Natronlauge angehalten, bevor eine sichtbare Schwefelausscheidung eintrat, so schied sich aus dieser Lösung doch nach einiger Zeit Schwefel aus. Nach RIESENFELD und FELD[1] ist es wahrscheinlich, dass dieser Schwefel aus der entstandenen Pentathionsäure stammt. Jedenfalls ist sicher, dass die Zersetzung der Thioschwefelsäure schon beginnt, bevor die Schwefelabscheidung sichtbar wird.

Genügende Klarheit über den Verlauf der Thioschwefelsäurezersetzung besteht also bisher noch nicht. In letzter Zeit sind nun mehrere Bestimmungsmethoden der Polythionsäuren bekannt geworden, die eine neue Untersuchung dieser Reaktion aussichtsreich erscheinen liessen. Von diesen Arbeiten seien vor allem die von SANDER[2], RASCHIG[3] und RIESENFELD, JOSEPHY und GRÜNTHAL[4] genannt. Die folgende Untersuchung wurde im *Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin* ausgeführt.

Die beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen entstehenden Stoffe und ihre Bestimmung.

Versetzt man eine Thiosulfatlösung mit Säuren, also etwa um das hier am eingehendsten untersuchte Beispiel auszuführen, Natriumthiosulfat mit Salzsäure, so enthält die Lösung unmittelbar nach dem Zusammengeben die folgenden Ionen-Arten: $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $NaS_2O_3^{\prime}$, $HS_2O_3^{\prime}$ und $S_2O_3^{\prime\prime}$ und die Säuren und Salze, die sich durch die Kombinationen dieser Ionen bilden können. Bald tritt aber eine Zersetzung der Lösung ein, und so entstehen neue Molekülgruppen. Die Hauptreaktion führt bekanntlich zur Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Schwefelwasserstoff ist nach HOLLEMANN weder in verdünnten noch in konzentrierten Reaktionslösungen vorhanden. Auch Unterschwefelsäure (früher Dithionsäure genannt) ist von ihm nicht festgestellt worden. Diese Säure kann, wie aus Litteraturangaben zu ersehen ist, in angesäuerten Thiosulfatlösungen nur bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Ferner musste auf die Anwesenheit von Schwefelsäure Rücksicht ge-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. *119*, 225 (1921).
[2] Zeitschr. f. angew. Chemie *28*, 9, 273 (1915); *29*, 11, 16 (1916).
[3] Zeitschr. f. angew. Chemie *33*, 260 (1920).
[4] Zeitschr. f. anorg. Chem. *126*, 281 (1923).

nommen werden. Diese entsteht zwar bei Einwirkung von verdünnten Lösungen, wie sich im Laufe dieser Untersuchung zeigte, erst nach einigen Tagen. In sehr konzentrierten Lösungen aber tritt sie sofort in erheblichem Masse auf. Diese Schwefelsäure stammt nicht etwa aus einem Natriumsulfat-Gehalt des Thiosulfates, da nur reines, vorher auf Sulfat-Freiheit geprüftes Thiosulfat »Kahlbaum» verwendet wurde. Ferner musste man die Anwesenheit von Polythionsäuren beachten. Von diesen konnte Pentathionsäure, Tetrathionsäure und Trithionsäure vorhanden sein. Es wurde nun von Anfang an, veranlasst durch die Arbeiten von SANDER[1] und MACKENZIE u. MARSHALL[2], angenommen, dass Tetrathionsäure in diesen Lösungen, die gleichzeitig Schwefeldioxyd und Thioschwefelsäure enthalten, nicht vorhanden sein könne. MACKENZIE u. MARSHALL fanden nämlich, dass ein Überschuss von Thiosulfat und Schwefeldioxyd die Zersetzung des Tetrathionats zu Schwefel und Trithionat beschleunige, und SANDER bestätige diese Tatsache und stellte experimentell fest, dass schon »eine Verunreinigung von 1 % Thiosulfat genüge, um die Zersetzung des Tetrathionats einzuleiten.» Da bei allen Versuchen Schwefeldioxyd und vor allen Dingen auch, wie sich im Verlaufe der Arbeit herausstellte, Thioschwefelsäure stets vorhanden war, so brauchte nur auf die Gegenwart von Pentathionsäure und Trithionsäure geachtet werden. Von RASCHIG ist eine qualitative Bestimmungsmethode für die Pentathionsäure angegeben worden, während eine solche für Trithionsäure neben den anderen in diesen Lösungen nachgewiesenen Molekülarten nicht bekannt ist. Die RIESENFELD'sche Methode, die Trithionsäure bei mässiger Temperatur mit Kupfersulfat unter Kupfersulfid-Ausscheidung zu zersetzen, ist hier nicht anwendbar, da auch Thioschwefelsäure mit Kupfersulfat unter Kupfersulfid-Bildung reagiert. Die Anwesenheit der Trithionsäure kann nur aus quantitativen Beziehungen erschlossen werden. Sie wurde daher von vornherein als vorhanden betrachtet und im Analysengang ihren chemischen Eigenschaften gemäss berücksichtigt. Die quantitativen Analysen bestätigen diese Annahme.

Es sind also quantitativ nebeneinander zu bestimmen:

$$S,\ H_2S_2O_3,\ H_2S_5O_6,\ H_2S_3O_6,\ H_2SO_3 \text{ und } H_2SO_4.$$

[1] Zeitschr. f. angew. Chem. *28*, 276 (1915).
[2] Journ. Chem. Soc. *93*, 1728 (1908).

a) Bestimmung von Thioschwefelsäure und schwefliger Säure.

Thioschwefelsäure und schweflige Säure reagieren mit Jodlösung entsprechend den Gleichungen:

$$2\ H_2S_2O_3 + J_2 = 2\ HJ + H_2S_4O_6$$
$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = 2\ HJ + H_2SO_4$$

d. h. a Millimol Thioschwefelsäure verbrauchen a Milligrammatome Jod und b Millimol schweflige Säure verbrauchen 2 b Milligrammatome Jod, oder, da weder Schwefel, noch Polythionsäuren, noch Schwefelsäure mit Jodlösung reagieren, ist der Gesamtjodverbrauch gemessen in ccm Normal-Jodlösung

$$\alpha = a + 2\,b \qquad (1)$$

Eine 2. Gleichung für a und b erhält man durch das verschiedene Verhalten der schwefligen Säure bei der Titration mit Natronlauge, bei Anwendung von Phenolphtalein einerseits und von Methylorange andererseits als Indikatoren. Während sich nämlich schweflige Säure gegen Phenolphtalein wie eine zweibasische Säure verhält, gelangt man bei Zusatz von Methylorange zum Umschlagspunkt, wenn die Hälfte der Säure neutralisiert ist.[1] Bei der praktischen Anwendung dieser Bestimmung ist zu berücksichtigen, dass hierbei alle Säuren, also schweflige Säure, die Polythionsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure zusammen titriert werden. Alle diese Säuren ausser der schwefligen sind aber starke zweibasische Säuren[2] und geben daher mit Methylorange und Phenolphtalein den gleichen Umschlagspunkt. Bezeichnen daher a die Millimole Thioschwefelsäure, b die von schwefliger Säure, c die von Pentathionsäure, d die von Trithionsäure, e die von Schwefelsäure, β den Verbrauch an ccm 1 n Natronlauge bei der Titration mit Phenolphtalein als Indikator und γ den Verbrauch an Natronlauge, gemessen in ccm Normallösung, bei der Verwendung von Methylorange als Indikator, so ist

[1] TREADWELL, Lehrbuch der analyt. Chemie 8. Auflage, S. 466.
[2] HERTLEIN, Zeitschr. f. phys. Chem. *19*, 298 (1896).

$$\text{und} \quad \begin{aligned} 2\,(a + c + d + e) + 2b &= \beta \\ 2\,(a + c + d + e) + \;\;b &= \gamma \end{aligned}$$

$$b = \beta - \gamma \qquad (2)$$

Da jetzt b bekannt ist, ergibt sich aus Gleichung (1)

$$a = \alpha - 2\,(\beta - \gamma). \qquad (3)$$

b. Bestimmung des ausfallenden Schwefels.

Der Schwefel wurde zu Schwefelsäure oxydiert und als Bariumsulfat bestimmt. Kontrolliert wurde diese Bestimmung durch eine zweite Methode, wobei die aus Schwefel durch Oxydation entstehende Schwefelsäure als Benzidinsulfat gefällt und mit Natronlauge titriert wurde.[1] Sind ζ die in dieser Weise gefundenen Millimole Bariumsulfat bezw. Benzidinsulfat und o der gesuchte Schwefelgehalt, gemessen in Milligrammatomen, so ist

$$o = \zeta. \qquad (4)$$

c. Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure zugleich mit der Tithionsäure.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure, die bei der zu untersuchenden Reaktion entsteht, wäre es nicht angängig gewesen, diese durch eine in die Reaktionslösung hineingebrachte Menge Benzidinlösung direkt auszufällen, da während des $^1/_4$-stündigen Stehens, das für das Absitzen des Benzidinsulfatniederschlages vorgeschrieben ist, schweflige Säure entweichen und das Gleichgewicht zwischen den in der Lösung befindlichen Molekülen stören würde. So wurde, nachdem festgestellt worden war, dass Benzidin sowohl mit Trithionat als auch mit Pentathionat und überhaupt den Polythionsäuren keinen Niederschlag gibt, folgendermassen verfahren. Die Reaktionslösung wurde mit Jodlösung titriert. Sie enthält nun neben der Schwefelsäuremenge, die aus dem hierbei oxydierten Schwefeldioxyd entstanden ist (f), noch weitere Mengen Schwefelsäure, die bei der zu unter-

[1] FRIEDHEIM, Chem. Zentralbl. *1907*, 504.

suchenden Reaktion entstanden sind (e). Die erste Schwefelsäure-Menge ist aus dem bereits vorher ermittelten Schwefelsäurewert bekannt:

$$f = b = \beta - \gamma. \tag{5}$$

Die Summe beider (δ) wird durch eine Fällung mit Benzidinlösung in der Kälte ermittelt. Also ist:

$$e + f = \delta. \tag{6}$$

Unter Berücksichtigung von (2) und (5) folgt

$$e = \delta - b = \delta + \gamma - \beta. \tag{7}$$

Wenn nun eine zweite Probe der Reaktionslösung nach der Titration mit Jodlösung in der Siedehitze mit Bariumchlorid behandelt wird, so fällt neben der schon vorhandenen Schwefelsäure auch noch Schwefelsäure, die durch Zersetzung der Trithionsäure entsteht, als Bariumsulfat aus. Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung[1]

$$H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + S + SO_2.$$

Pentathionsäure, die in dieser Lösung auch noch vorhanden ist, und Tetrathionsäure aus der mit Jodlösung oxydierten Thioschwefelsäure zersetzen sich in der kurzen Zeit des Kochens nicht, wie DEBUS nachgewiesen hat, und neuerdings FÖRSTER und HORNIG[2] bestätigen konnten. Bezeichnet man die Millimole vorhandener Trithionsäure mit d und die der aus dieser gebildeten Schwefelsäure mit g, so ist also

$$d = g. \tag{8}$$

Bezeichnet ε die aus der Fällung mit Bariumchlorid ermittelte Menge Schwefelsäure in Millimol, so ist

$$e + f + g = \varepsilon \tag{9}$$

[1] DEBUS l. c.

[2] Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. *125*, 8 (1922).

durch Substraktion der Gleichung (6) von (9) folgt:

$$g = \varepsilon - \delta \tag{10}$$

also nach (8) auch

$$d = \varepsilon - \delta. \tag{11}$$

d. Bestimmung der Pentathionsäure.

Nach RASCHIG werden in neutraler Lösung die Pentathionate durch Natriumsulfit zu Trithionaten abgebaut nach der Gleichung

$$Na_2S_5O_6 + 2\ Na_2SO_3 = Na_2S_3O_6 + 2\ Na_2S_2O_3,$$

während das etwa vorhandene Trithionat unverändert bleibt. Da in den Lösungen meistens ausreichend Sulfit vorhanden ist, gelingt es mit Hilfe einer neuen Jodtitration der vorher neutralisierten Reaktionslösung bei der α' ccm Jodlösung verbraucht werden, die Menge des entstandenen Thiosulfats zu berechnen. Da nach obiger Reaktionsgleichung 2 Millimol entstandenes Thiosulfat einem Millimol Pentathionat entsprechen, so gibt

$$c = \frac{\alpha' - \alpha}{2} \tag{12}$$

die Millimol Pentathionsäure an.

Die Summe des in den Schwefelverbindungen enthaltenen und unlöslich ausgeschiedenen Schwefels muss gleich dem im angewandten Thiosulfat vorhandenen Schwefel sein. Bezeichnen wir die angewandten Millimole Thiosulfat mit γ_1 und die Milligrammatome des ausgefallenen Schwefels wieder mit o, so muss also sein:

$$2\gamma_1 = 2a + b + 5c + 3d + e + o. \tag{13}$$

Falls die in den in Lösung befindlichen Molekülen enthaltene Schwefelmenge addiert wird, so gilt, wenn p diese Summe, in Milligrammatomen Schwefel gemessen, bezeichnet:

$$p = 2\gamma_1 + o. \tag{14}$$

Ausserdem kann die so berechnete Summe der Schwefelwerte aller in Lösung befindlichen Verbindungen p verglichen werden mit dem Wert, den eine experimentelle *direkte Gesamtbestimmung* des in der Reaktionslösung befindlichen Schwefels ergibt. Hierzu wird die Lösung, nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert ist, zu Schwefelsäure oxydiert und diese mit Bariumchlorid oder Benzidinlösung gefällt. Nennt man die hierbei erhaltenen Millimole Bariumsulfat σ, so ist

$$\sigma = 2a + b + 5c + 3d + e \qquad (15)$$

oder

$$\sigma = p. \qquad (16)$$

Die beiden letzten Operationen kontrollieren also die Zuverlässigkeit der Einzelbestimmungen.

Gang der Untersuchung.

Die Experimente wurden nun in der Weise ausgeführt, dass bekannte Mengen Thiosulfat und Säure zusammengegeben und in verschlossenen Gefässen bei konstanter Temperatur stehen gelassen wurden. Von Zeit zu Zeit wurde dann die Zusammensetzung der Lösung quantitativ untersucht. Die ersten Versuchsreihen wurden mit wässerigen Natriumthiosulfat-Lösungen und verdünnter Salzsäure ausgeführt. Drei Konzentrationen der Gemische Natriumthiosulfat-Salzsäure wurden untersucht: erstens die Einwirkung gleicher molarer Mengen 0,1 n Salzsäure und 0,1 n. Thiosulfat, zweitens die gleicher molarer Menge 2,6 n Salzsäure und 2,6 n Thiosulfat auf einander und drittens die Einwirkung von 2 Mol 2,6 n Salzsäure auf 1 Mol 2,6 n Thiosulfat. Um zu verhüten, dass das bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure gebildete Schwefeldioxyd aus der Lösung entweicht, wurden die Reaktionskolben vollständig mit Flüssigkeit gefüllt und sehr sorgfältig verschlossen. Hierzu dienten gut gepresste und paraffinierte Korken. Nach dem Verkorken wurden die Kolben umgekehrt in flüssiges Paraffin getaucht, das nach dem Erkalten einen sicheren Verschluss bildete. Bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen war der Schwefeldioxyddruck in den Lösungen so gross, dass dieser Verschluss nicht mehr ausreichte. Bei diesen Versuchen erfolgte das Abdichten in gleicher Weise mit Siegellack. Sodann wurden die Kolben

in einen Thermostaten gestellt, dessen Temperatur auf $22{,}4^{\circ} \pm 0{,}5^{\circ}$ konstant gehalten wurde. Zur Untersuchung verdünnter Lösungen dienten Erlenmeyerkolben, die gerade 50 ccm fassten. Sie wurden mit 25 ccm 0,1 n Thiosulfatlösung und 25 ccm 0,1 n Salzsäure beschickt. Um das Verhalten konzentrierter Lösungen zu untersuchen, liess man 2,6 n Salzsäure und 2,6 n Thiosulfat aufeinander einwirken. Zu diesem Zwecke wurden 24 ccm fassende Erlenmeyer-Kolben gebraucht und nur 12 ccm Thiosulfat und die gleiche Menge Salzsäure zur Reaktion gebracht. Für die Untersuchung der Reaktion von 2 Mol Thiosulfat mit 1 Mol Salzsäure wurden in 24 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 16 ccm 2,6 n Salzsäure und 8 ccm 2,6 n Thiosulfat zusammengebracht. Die vielen sich ähnlich verhaltenden Schwefelverbindungen können, wie schon gesagt, nicht in einer Probe bestimmt werden, sondern es müssen für die einzelnen Untersuchungen verschiedene Proben der Reaktionslösung verwandt werden. Bei den Versuchen mit verdünnten Lösungen wurde so verfahren, dass aus dem 50 ccm fassenden Reaktionsgefäss je 10 ccm für die einzelnen Untersuchungen in einzelne Gefässe abgefüllt wurden. Bei der Untersuchung konzentrierter Lösungen war dies nicht möglich, weil bei jeder Entnahme Schwefeldioxyd entwich. Da 4 Proben nebeneinander untersucht werden mussten, so wurden 4 Versuche gleichzeitig angesetzt; für jede Bestimmung wurde ein eigener Kolben verwandt. Aus diesem wurden, um möglichst wenig Jodlösung zu verbrauchen, für jede Untersuchung nur 2 ccm mit einer Vollpipette folgendermassen entnommen. Die Kolben waren schon beim Ansetzen der Versuche mit doppelt durchbohrten Korken verschlossen worden. Durch die eine Bohrung reichte eine 2 ccm Pipette bis etwa in die Mitte der Lösung. Sie war am oberen Ende durch einen kurzen Gummischlauch mit Glasstopfen verschlossen. Durch die andere Bohrung führte ein während der Reaktionsdauer in derselben Weise verschlossen gehaltenes Seitenrohr. Zur Probenahme wurden die Verschlusskappen entfernt und mittels eines Gummigebläses die Lösung in die Pipette hinaufgedrückt. Bei Lösungen, die nur kurze Zeit reagiert hatten, hatte sich der Schwefel noch nicht in groben Flocken auf dem Boden abgesetzt. Bei solchen Lösungen war es nicht zu vermeiden, dass kleine Mengen des fast noch kolloidalen Schwefels beim Abpipettieren mit hochgesaugt wurden. Hätte man in solchen Proben durch Oxydation zu Sulfat den Gehalt an löslichen Schwefelverbind-

ungen zu bestimmen versucht, so wäre der Schwefelgehalt naturgemäss zu hoch ausgefallen. Daher unterblieb in solchen Lösungen diese Bestimmung. Der mitgerissene Schwefel hätte aber auch die Schwefeldioxyd- und Thioschwefelsäurebestimmung fälschen können, falls er, was von vornherein nicht ausgeschlossen war, mit der zugesetzten Jodjodkaliumlösung reagierte. Dass dies aber unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht der Fall war, wurde in folgender Weise festgestellt. Der Schwefel wurde auf einem Barytfilter abfiltriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und in Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine geringe, bekannte Menge der zu den folgenden Titrationen dienenden Jodjodkaliumlösung hinzugefügt und diese einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Jodlösung zurücktitriert. Hierbei ergab sich, dass keine messbare Einwirkung stattgefunden hatte.

Zur massanalytischen Untersuchung wurden die folgenden Lösungen hergestellt. Als Urtitersubstanz diente eine 0,1 n Lösung aus chemisch reiner Oxalsäure. Mit dieser wurde eine 0,1 n Kaliumpermanganatlösung eingestellt. Diese diente dazu, die beiden für die Versuche benutzten annähernd 0,1 n und 2,6 n Thiosulfatlösungen einzustellen. Die Einstellung erfolgte, nachdem die Lösung bereits mehrere Tage gestanden hatte, und wurde mehrfach kontrolliert. Mit dieser Thiosulfatlösung wurde sodann die Jodlösung gestellt. Zur Herstellung der 0,1 n Natronlauge wurde eine entsprechende Menge mit Alkohol gereinigtes Ätznatron »Kahlbaum» in Wasser gelöst und in einer Vorratsflasche mit einigen Tropfen Barytwasser stehen gelassen, bis das Bariumcarbonat sich abgesetzt hatte. Hierauf wurde die Natronlauge schnell in die Woulf'sche Flasche einer automatischen Nachfüllbürette gefüllt, wiederum mit Barytwasser versetzt, geschüttelt und dann absitzen gelassen. Gegen die Einwirkung der Kohlensäure der Luft war diese Lösung durch Natronkalkrohre geschützt. Ihr Titer wurde gegen die obige Oxalsäurelösung und gegen 0,1 n Salzsäure »Kahlbaum» eingestellt. Die Übereinstimmung der beiden Titrationen ergab eine weitere Kontrolle.

Die Untersuchung der einzelnen Proben erfolgte nun in folgender Weise. Man liess die erste Probe der Reaktionslösung unter beständigem Umrühren in eine überschüssige 0,1 n Jodlösung einfliessen.[1] Der Überschuss an Jodlösung wurde

[1] Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 580 (1904).

mit 0,01 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. So wurde der Wert von α gefunden. Dieses titrierte Gemisch wurde nun der Einwirkung von Bariumchlorid in der Hitze unterworfen, um den Wert für ε zu erhalten. Eine zweite derartig titrierte Reaktionslösung wurde zur Feststellung des δ-Wertes mit Benzidinlösung versetzt, der Niederschlag abgesaugt und, wie bei FRIEDHEIM[1] beschrieben ist, behandelt. Die dritte Entnahme von Reaktionslösung erfolgte, um durch Neutralisation mit Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange als Indikator γ zu bestimmen. Eine vierte Entnahme diente bei Gegenwart von Phenolphtalein als Indikator zur Feststellung von β. Zur Ermittlung von α' konnte nun sogleich die mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtalein neutralisierte Reaktionslösung (vierte Entnahme) benutzt werden. Sie wurde in überschüssige 0,1 n Jodlösung gegossen und mit 0,01 n Thiosulfat zurücktitriert. Bei verdünnten Reaktionslösungen, die durch Einwirkung von 0,1 n Salzsäure auf 0,1 n Thiosulfat entstanden waren, wurde vorher titrierte Sulfitlösung hinzugefügt. Die Sulfitlösungen enthielten zur Vermeidung einer zu schnellen Titeränderung etwas Alkohol. Ihr Titer wurde durch zwei Jodtitrationen vor jedem Zusatz festgestellt. Für konzentrierte Reaktionslösungen, bei denen 2,6 n Salzsäure auf 2,6 n Natriumthiosulfat einwirkte, erübrigte sich der Sulfitzusatz, da hierbei hinreichende Mengen Schwefeldioxyd entwickelt wurden, und es genügte einfaches Neutralisieren, um den zur RASCHIG-Reaktion erforderlichen Sulfit-Überschuss zu erhalten. Wie schon von RASCHIG beobachtet, erfolgt diese Umsetzung augenblicklich; denn eine sofortige Jodtitration ergab dieselbe Abnahme des Jodverbrauchs wie eine Jodtitration nach 15 Minuten langem Stehen der Lösung. Mit der fünften Entnahme der Reaktionslösung wurde σ bestimmt. Zur Bestimmung des ausgeschiedenen Schwefels (ζ) wurde dieser abfiltriert. Der abfiltrierte Schwefel wurde mit Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Brom und Salpetersäure oxydiert. Hierauf wurde die Salpetersäure durch Alkali nahezu abgestumpft, die Lösung in einen Messkolben gefüllt und hieraus ein Teil zur gewichtsanalytischen Sulfatbestimmung verwendet. Ein anderer Teil wurde nach der Vorschrift von FRIEDHEIM als Benzidinsulfat gefällt und mit Natronlauge titriert. Bei Reaktionslösungen, die nur kurze Zeit gestanden hatten, sodass die Re-

[1] l. c.

aktionsgeschwindigkeit noch gross war, stand zu befürchten, dass ein beim Filtrieren eintretender Verlust von schwefliger Säure weitere Schwefelausscheidung zur Folge hätte. Aus diesem Grunde wurde in solchen Fällen die gesamte Reaktionslösung genau neutralisiert. Es durfte hierbei keinesfalls ein Überschuss von Alkali zugesetzt werden, weil sonst ein Schwefelausfall aus etwa vorhandener Pentathionsäure hätte erfolgen können. In neutraler 0,1 normaler Lösung fiel der Schwefel in weisser, leicht filtrierbarer Form aus, in konzentrierter 2,6 n Lösung setzte er sich als goldgelbe Masse ab. Durch Reiben mit einem Glasstab wurde er auch hier in einen gut filtrierbaren und aus dem Kolben leicht entfernbaren Zustand übergeführt.

Während bei den obigen Berechnungen der Einfachheit halber von Normallösungen gesprochen wurde, dienten aus Sparsamkeitsgründen zu den Untersuchungen 0,1 normale Lösungen. Die im folgenden angeführten Millimolmengen sind also nicht in 10 ccm sondern in 100 ccm der untersuchten Lösungen vorhanden.

Ergebnisse.

a. Einwirkung molarer Mengen von Säure auf Thiosulfat in 0,1 normaler Lösung.

Zu den ersten Versuchen diente 0,1 n Natriumthiosulfat- und 0,1 n Salzsäurelösung. Je 25 ccm dieser beiden Lösungen wurden zusammengegeben. In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die bei der Analyse von 10 ccm der Mischung erhaltenen Zahlenwerte zusammengestellt. Tabelle 1 enthält die beobachteten Werte. In Spalte 1 ist die Zeit angegeben, die vom Ansetzen der Lösung bis zu dem Zeitpunkt, in dem die Proben entnommen wurden, verflossen war. In Spalte 2 ist die Anzahl ccm 0,1 n Jodlösung verzeichnet, die beim Einfliessenlassen der Probelösung in eine überschüssige Jodlösung von dieser reduziert wurde (α). Spalte 3 enthält die Menge ccm 0,1 n Jodlösung, die nach Neutralisation und Zusatz von Sulfit von der Lösung verbraucht wurde (α'). Spalte 4 ergibt die Differenz von Spalte 2 und 3, also die Jodtiter-Abnahme der Lösung durch die RASCHIG'sche Umsetzung ($\alpha - \alpha'$). Spalte 5 gibt den Verbrauch an 0,1 n Natronlauge in ccm der Lösung bei Gegen-

wart von Phenolphtalein (3) und Spalte 6 bei Gegenwart von Methylorange (7). Spalte 7 enthält die Menge des ausgeschiedenen Schwefels in Milligrammatomen (5). In Tabelle 2 findet sich neben der Zeitdauer der Reaktion in Spalte 1, in Spalte 2, 3, 4 die Anzahl Millimol Thioschwefelsäure (a), schweflige Säure (b) und Pentathionsäure (c), wie sie sich durch Anwendung der schon entwickelten Gleichungen aus den Werten der Tabelle 1 berechnet. Spalte 5 enthält die auf folgende Weise berechnete Menge des ausgefallenen Schwefels. Angewandt wurden 10 Milligrammatome Schwefel, durch Analyse gefunden:

a Millimol $H_2S_2O_3$, b Millimol H_2SO_3, c Millimol $H_2S_5O_6$;

gesucht o Milligrammatome Schwefel. Also besteht folgende Gleichung:

$$10 = 2\,a + b + 5\,c + o$$

oder

$$o = 10 - (2\,a + b + 5\,c).$$

Die bei diesen Versuchen zusammengegebenen Mengen entsprechen der Umsetzungsgleichung:

$$Na_2S_2O_3 + HCl = NaHS_2O_3 + NaCl,$$

wenn auch selbstverständlich eine vollständige Umsetzung im Sinne dieser Gleichung nicht eintritt. Neben saurem Thiosulfat bildet sich auch freie Thioschwefelsäure und diese zerfällt in der zu untersuchenden Weise. Nimmt man nun an, dass die Hauptreaktion anfänglich der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

entspricht, so müsste die Menge ausgeschiedenen Schwefels aequivalent der gebildeten Sulfitmenge sein. Nach Tabelle 2 Spalte 3 und 5 ist dieses tatsächlich anfangs der Fall und erst nach 4 Stunden fängt die Reaktion an, einen merklich anderen Verlauf zu nehmen. Von jetzt ab fällt der Jodtiter (Tabelle 1, Spalte 2), und gleichzeitig wird mehr als die der schwefligen Säure aequivalente Menge Schwefel ausgeschieden. Wie sich

Tabelle 1.

Reaktionsdauer	α	α'	$\alpha - \alpha'$	β	γ	ζ
1	2	3	4	5	6	7
1 Min.	5,06	4,68	0,38	5,12	4,63	—
15 Min.	5,76	5,52	0,24	4,87	3,65	—
30 Min.	6,03	5,75	0,28	4,63	3,35	—
1 Std.	6,41	6,17	0,24	4,81	3,04	—
2 Stdn.	6,65	6,15	0,50	4,43	2,53	—
4 Stdn.	6,79	6,26	0,53	4,37	2,43	0,090
1 Tag	6,57	6,41	0,16	4,36	2,07	—
2 Tage	6,59	6,00	0,59	4,25	1,99	—
16 Tage	5,80	5,15	0,65	3,77	1,93	
25 Tage	5,90	5,72	0,18	3,82	1,91	0,219

Tabelle 2.

Reaktionsdauer	$H_2S_2O_3$ a	H_2SO_3 b	$H_2S_5O_6$ c	S o
1	2	3	4	5
0 Min.	5,0	—	—	—
1 Min.	4,08	0,49	0,19	0,40
15 Min.	3,32	1,22	0,12	1,54
30 Min.	3,47	1,28	0,14	1,08
1 Std.	2,87	1,77	0,12	1,89
2 Stdn.	2,85	1,90	0,25	1,15
4 Stdn.	2,91	1,94	0,26	0,94
1 Tag	1,99	2,29	0,08	4,33
2 Tage	2,07	2,26	0,28	2,20
16 Tage	2,12	1,84	0,32	2,32
25 Tage	1,90	1,91	0,09	3,89

weiter aus der Tabelle 2, Spalte 2 ergibt, bleibt die Anzahl Millimol Thioschwefelsäure nach dem 1. bis zum 25. Tage der Beobachtung ziemlich konstant. Damit ist bewiesen, dass S_2O_3''-Ionen auch in saurer Lösung verhältnismässig beständig sind. Noch nach 8 Monaten lässt sich die freie Thioschwefelsäure nach einer S. 31 beschriebenen Methode qualitativ nachweisen. Pentathionsäure findet sich, wenn auch in geringer Menge, doch schon von Anbeginn im Reaktionsgemisch vor, während Schwefelsäure sich erst nach einigen Tagen deutlich nachweisen lässt. Bisher erklärte man das Entstehen der Pentathionsäure dadurch, dass Thiosulfat-Ionen sich in saurer Lösung polymerisieren:

$$5\ S_2O_3'' + 6\ H^{\cdot} = 2\ S_5O_6'' + 3\ H_2O.$$

Diese Anschauung reicht aber zur Erklärung der Vorgänge in der sogenannten WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht aus, wie RIESENFELD und JOSEPHY in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung beweisen werden. Vor allen Dingen ist dann nicht zu verstehen, warum auch bei Abwesenheit von Thiosulfat-Ionen Pentathionsäure entsteht. Es wurde vielmehr die Bildung der Pentathionsäure auf die Einwirkung der schwefligen Säure auf den bei der Zersetzung des Thiosulfats frisch entstehenden Schwefel zurückgeführt:

$$5\ SO_2 + 5\ S + 2\ H_2O = 2\ H_2S_5O_6.$$

Demnach würde die Reaktion zwischen Thiosulfat und Säure unter den oben angegebenen Bedingungen folgendermassen verlaufen. Neben der Hauptreaktion:

$$S_2O_3'' = SO_3'' + S$$
$$SO_3'' + 2\ H^{\cdot} = SO_2 + H_2O$$

verläuft die soeben geschilderte Nebenreaktion

$$5\ SO_2 + 5\ S + 2\ H_2O = 2\ H_2S_5O_6.$$

Daher nimmt im weiteren Verlauf der Umsetzung der Sulfitgehalt wieder ab, während die Menge des ausgeschiedenen Schwefels immer mehr zunimmt. Gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure.

Das Entstehen dieser Säure ist auf nachstehende Reaktionsfolge zurückzuführen. Die Pentathionat-Ionen reagieren mit den Sulfit-Ionen, sobald sich der zur nachfolgenden Umsetzung nötige Überschuss gebildet hat, nach folgender Gleichung:

$$S_5O_6'' + 2\ SO_3'' = 2\ S_2O_3'' + S_3O_6''$$

also unter Neubildung von Thiosulfat-Ionen und unter Bildung von Trithionat-Ionen. Das Trithionat unterliegt nach FÖRSTER und HORNIG bei gewöhnlicher Temperatur einem allerdings nur langsam verlaufenden Zerfall:

$$S_3O_6'' + H_2O = SO_4'' + S_2O_3'' + 2\ H'.$$

Daher war die Schwefelsäure auch erst nach einigen Tagen nachweisbar. Ein Gleichgewichtzustand ist aber für die gesamte Reaktion noch nicht erreicht worden, da Thioschwefelsäure dauernd nachgeliefert wird und noch nach 25 Tagen zu 38 % der anfangs vorhandenen Menge in der Lösung vorhanden ist. Auch die Bildung von Pentathionat und ihre weitere Umsetzung mit Sulfit ist noch nicht zum Stillstand gekommen, wie aus dem Vorhandensein von Pentathionat noch nach 25 Tagen hervorgeht. Das System strebt dem vollständigen Zerfall des Sulfits über Trithionat als Zwischenprodukt zu Sulfat zu. Nach sehr langer Zeit, aber noch nicht nach 8 Monaten, wie weiter unten bewiesen werden wird, wird neben Schwefel nur noch Schwefelsäure vorhanden sein.

b. Einwirkung molarer Mengen Säure auf Thiosulfat in 2,6 normaler Lösung.

Die folgenden Versuchsreihen wurden in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, nur mit 2,6 n Lösungen angestellt. Zu jeder Bestimmung dienten 2 ccm der Reaktionslösung. Die Anordnung der Versuchsdaten in den folgenden Tabellen 3 und 4 ist im wesentlichen die gleiche wie vorher, nur sind die Tabellen, da zu allen Zeiten auch Trithionsäure und Schwefelsäure festgestellt werden konnte, entsprechend erweitert. Tabelle 3 gibt die beobachteten Werte wieder: Spalte 1 die Reaktionsdauer, Spalte 2 den Jodverbrauch (α), Spalte 3 den Jodverbrauch nach Neutralisieren der Lösung (α'), Spalte 4 die

Differenz von Spalte 2 und 3 ($\alpha - \alpha'$), Spalte 5 den Natronlauge-Verbrauch bei Gegenwart von Phenolphtalein (β), Spalte 6 bei Gegenwart von Methylorange (γ), Spalte 7 die Differenz von Spalte 5 und 6, Spalte 8 die Werte der Bariumsulfat-Bestimmung (ε), Spalte 9 die der Benzidinfällung (δ) und endlich Spalte 10 und 11 die Menge des ausgeschiedenen Schwefels (ζ) in Milligrammatomen, Spalte 10 durch Ausfällung mit Bariumsalz und Spalte 11 durch Titration mit Benzidin ermittelt. In Tabelle 4 finden sich die aus den Zahlen der Tabelle 3 mit Hilfe der oben abgeleiteten Gleichungen ermittelten Mengen der

Tabelle 3.

Reaktionsdauer:	α	α'	$\alpha - \alpha'$	β	γ	$\beta - \gamma$	ε	δ	ζ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4 Std. . . .	22,51	20,5	2,01	11,1	5,53	5,57	1.05	0,84	1,2	1,17
1 Tg. . . .	11,72	9,24	2,48	5,6	3,56	2,04	0,65	0,37	1,36	1,30
2 Tge. . . .	7.5	6,17	1.33	3.32	1,53	1,79	0,36	0,32	1,42	1.48
4 Tge. . . .	5,92	5,21	0.71	2,03	0,76	1,27	0,45	0,34	1.52	1,48
8 Tge. . . .	4,32	3,93	0,39	1,33	0,57	0,76	0,57	0,34	1,65	1,63
4 Wchn. . .	2,63	1,94	0,77	2,79	2,06	0,73	0,72	0,80	1,84	1,85
6 Mon. . . .	3.00	2,65	0,35	9.45	7.6	0,18	1,54	1,61	—	3,40

Tabelle 4.

Reaktionsdauer:	a $H_2S_2O_3$	b H_2SO_3	c $H_2S_5O_6$	d $H_2S_3O_6$	e H_2SO_4	o S gef.	2η Gesamt-Schwefel
1	2	3	4	5	6	7	8
0	26,00	–		—	—	—	52,0
4 Std. . . .	11,37	5.57	1.01	2,03	2,62	12,0	54.0
1 Tg. . . .	7,64	2,04	1,24	2,95	1,66	13,3	46,3
2 Tge. . . .	3,92	1,79	0,66	0,40	1,46	14,5	30,1
4 Tge. . . .	3,38	1,27	0,35	1,1	2,2	15,0	30,3
8 Tge. . . .	2,80	0,76	0,19	2,2	2,6	16,4	32,9
4 Wchn. . .	1,73	0,73	0,38	0,1	6,2	18,4	30,9
6 Mon. . . .	0	1,85	0.18	0	14,3	34.0	51.1

verschiedenen Molekül-Gattungen in Millimol angegeben. Spalte 1 gibt die Reaktionsdauer, Spalte 2 die Thioschwefelsäure-Menge (a), Spalte 3 die schweflige Säure-Menge (b), Spalte 4 die Pentathionsäure-Menge (c), Spalte 5 die Trithionsäure-Menge (d), Spalte 6 die Schwefelsäure-Menge (e), Spalte 7 die ausgeschiedene Schwefelmenge (o) und Spalte 8 die Menge des Gesamtschwefels ($2\,\gamma_1$). Die Zahlen der Spalte 7 sind aus den Mittelwerten der Spalten 10 und 11 von Tabelle 3 errechnet.

Die Hauptreaktion beim Zerfall der Thioschwefelsäure verläuft wieder nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Schon nach 4 Stunden ist bei diesen Versuchen die Menge des ausgeschiedenen Schwefels der gebildeten Sulfitmenge nicht mehr aequivalent, sondern ein Überschuss von Schwefel vorhanden. Schwefel und schweflige Säure reagieren wieder nach der Gleichung:

$$5\ SO_2 + 5\ S + 2\ H_2O = 2\ H_2S_5O_6.$$

Diese Gleichung erklärt zwanglos die Bildung der Pentathionsäure während des ganzen Verlaufes der Umsetzung. Nach der bisher angenommenen Bildungsweise entsprechend der Gleichung:

$$5\ S_2O_3'' + 6\,H^{\cdot} = 2\ S_5O_6'' + 3\ H_2O$$

wäre nicht einzusehen, warum nach 6 Monaten sich noch Pentathionsäure in der Lösung bildet, obwohl Thiosulfationen nicht mehr anwesend sind. Pentathionsäure und schweflige Säure setzen sich zu Trithionsäure und Thioschwefelsäure um, welche letztere bald wieder verschwindet. Die Schwefelsäure entsteht beim langsamen Zerfall des Trithionats, das als Zwischenprodukt qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden konnte. Die freie Thioschwefelsäure ist noch nach 4 Wochen quantitativ nachweisbar. Der unlöslich ausgeschiedene Schwefel nimmt dauernd zu, da die Hauptzersetzungsreaktion

$$S_2O_3'' = SO_3'' + S$$

wegen der stets neu entstehenden Thioschwefelsäure immer neue Nahrung erhält.

Da zu den hier vorliegenden Versuchen 2,6 Millimol Thiosulfat verwandt wurden, so müsste die Summe des Schwefels aller in Lösung befindlichen Schwefelverbindungen, einschliesslich des ausgefallenen Schwefels bei allen Versuchen 52 Milligrammatome sein. Die in Tabelle 4, Spalte 8 zusammengestellten Werte sind mit Ausnahme der zwei ersten und des letzten, die innerhalb der Fehlerquellen dieser Versuche mit 52 übereinstimmen, alle wesentlich kleiner. Vom zweiten Tage an bis zur 4. Woche werden bei jeder Analyse rd. 22 Millimol = 42,2 % des angewandten Schwefels vermisst. Diese Lösungen waren deutlich gelb gefärbt. Nach 6 Monaten wurde kein Schwefeldefizit festgestellt, und die Lösung ist dann vollständig entfärbt. Aus diesen Tatsachen wurde zuerst geschlossen, dass in den gelbgefärbten Lösungen sich noch kolloidalgelöster Schwefel befindet, der bei den angewandten Analysenmethoden nicht mitbestimmt wurde. Dass solche Lösungen kolloidalen Schwefel enthalten, ist schon durch RAFFO[1] bekannt. Das Vorhandensein dieses kolloidalen Schwefels konnte nun qualitativ dadurch nachgewiesen werden, dass in diesen vom ausgeschiedenen Schwefel befreiten Reaktionslösungen der kolloidale Schwefel auf Zusatz von Lanthanchlorid bereits nach 3 Min. sich koagulierte und die klare Lösung trübte. Quantitativ ergibt sich die Menge des kolloidalen Schwefels aus der Kontrollbestimmung. Bei dieser wird aller in Lösung befindlicher Schwefel oxydiert und als Bariumsulfat ausgefällt. Die so gefundene Schwefelmenge nur auf kolloidalen Schwefel zurückzuführen, ist nur dann anfängig, wenn keine anderen Schwefelverbindungen als die bisher betrachteten in der Lösung vorhanden sind. Macht man diese Voraussetzung, so gibt die Differenz der durch die Kontrollbestimmung gefundenen (σ) und der aus der Summe der Bestimmungen der einzelnen Schwefelverbindungen berechneten (p) Schwefelmenge die Menge des kolloidal in Lösung bleibenden Schwefels. Diese Differenz, gemessen in Milligrammatomen, ist in Spalte 4 von Tabelle 5 verzeichnet.

Die lange Haltbarkeit des kolloidalen Schwefels in diesen Lösungen wird durch eine Beobachtung von FREUNDLICH und SCHOLZ[2] erklärt. Diese Forscher fanden, dass derartig schwer-

[1] Kolloid-Zeitschrift 2, 358 (1908).
[2] Kolloidchemie Beihefte Bd. XVI. 235 (1922).

Tabelle 5.

Reaktionsdauer	p	σ	σ—p
1	2	3	4
4 Std.	42,0	39,5	−2,5
1 Tag	33,0	35,0	2,0
2 Tage	15,6	38,0	22,4
4 Tage	15,3	35,9	20,6
8 Tage	16,5	31,7	15,2
4 Wochen	11,6	28,3	16,7
6 Monaten	17,1	19,4	2,3

fällbarer, sogenannter ODÉN'scher Schwefel[1] Pentathionsäure stark festhält und in Gemeinschaft mit Wasser eine sehr haltbare Micelle bildet. Nun enthält die hier untersuchte Lösung mehr Trithion- als Pentathionsäure. Möglicherweise spielt Trithionsäure bei diesen Erscheinungen dieselbe Rolle wie Pentathionsäure.

Zusammenfassend ist über den Reaktionsverlauf zu sagen: die in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zerfällt nur langsam in schweflige Säure und Schwefel, der teilweise ausfällt und teilweise kolloidal in Lösung bleibt. Noch nach 4 Wochen ist die Thioschwefelsäure zu etwa 3,5 % in der sauren Lösung vorhanden. Ein Teil des kolloidalen Schwefels bildet mit Sulfit Pentathionsäure. Durch die Zersetzung dieser wird immer von neuem Thioschwefelsäure gebildet. Hierbei entstehen neben Thioschwefelsäure auch Trithionsäure, welche letztere wiederum unter Thioschwefelsäure- und Schwefelsäure-Bildung zerfällt. Kolloidaler Schwefel ist erst etwa 2 Tage nach dem Zusammengeben des Thiosulfats mit der Säure vorhanden und färbt die Lösung stark gelb. Er trägt zur Entstehung der Pentathionsäure bei und erhöht deren Beständigkeit. Die schweflige Säure aber wird nicht vollkommen zur Bildung von Pentathionsäure aufgebraucht, sondern findet sich noch nach längerer Zeit in der Lösung. Das ganze System strebt also sehr langsam dem endgültigen Gleichgewicht Schwefel-Schwefelsäure zu.

[1] SVEN ODÉN, Der kolloidale Schwefel, Nova Acta R. Soc. Scienc. Vol. 3. No. 4 (1913).

c. Einwirkung äquivalenter Mengen Säure auf Thiosulfat in 2,6 normaler Lösung.

Zu der nächsten Versuchsreihe wurde die doppelte Menge Salzsäure verwendet, sodass aequivalente Mengen Salzsäure und Natriumthiosulfat auf einander einwirken. Bei jedem Versuch wurden 16 ccm 2,6 n Salzsäure und 8 ccm Natriumthiosulfat zusammengegeben. Für jede Probe wurden 3 ccm der Reaktionslösung entnommen, die also, so lange kein Schwefel ausgefallen war, 52 Milligrammatome Schwefel enthielten. Die Temperatur war wie bei allen vorhergehenden Versuchen 22,4°. Die Analysenresultate sind in den Tabellen 6 und 7 verzeichnet. Die Anordnung der Versuchsdaten ist dieselbe wie in den Tabellen 3 und 4.

Tabelle 6.

Reaktionsdauer	α	α'	$\alpha-\alpha'$	β	γ	$\beta-\gamma$	ε	λ	s
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4 Std.	35,40	33,45	1,95	43,50	28,00	15,50	1,65	1,54	1,96
1 Tg.	40,50	37,65	2,85	50,55	30,75	19,80	1,95	2,04	1,94
2 Tge.	39,56	39,56	0	47,25	25,50	21,75	1,99	2,04	2,40
4 Tge.	39,43	37,05	2,38	44,85	25,80	19,05	2,0	2,04	2,33
8 Tage.	36,60	34,90	1,70	43,27	25,50	17,77	1,86	1,87	2,40
4 Wch.	36,82	35,40	1,42	48,00	30,40	17,60	1,81	1,87	2,42

Tabelle 7.

Reaktionsdauer	a $H_2S_2O_3$	b H_2SO_3	c $H_2S_5O_6$	d $H_2S_3O_6$	e H_2SO_4	o S gef.	2γ Gesamtschwefel
1	2	3	4	5	6	7	8
0	26,0	—	—	—	—	—	52,0
1 Std. . . .	4,0	15,-	0,8	1,1	0	19,6	50,4
1 Tag . . .	1,0	19,8	1,4	0	1,0	19,4	51,2
2 Tage . . .	0	21,7	0	0	0	24,0	45,7
4 Tage . . .	1,0	19,1	1,1	0	1,0	23,3	50,9
8 Tage . . .	1,0	17,8	0,8	0	1,0	24,0	48,8
4 Wochen .	1,0	17,6	0,7	0	1,0	24,2	48,4

Die freie Thioschwefelsäure ist bei diesen Versuchen in grösserer Konzentration vorhanden und zerfällt daher schneller als in den vorher untersuchten Lösungen. Nach 4 Stunden enthält die Lösung nur noch 7,7 % der anfangs zugegebenen Menge. Die schweflige Säure ist die ersten 24 Stunden der abgeschiedenen Schwefelmenge aequivalent. Nach dieser Zeit bleibt ihre Menge hinter der des ausgeschiedenen Schwefels zurück. Der Reaktionsverlauf gleicht also anfänglich dem beim Zusammengeben von 0,1 n Salzsäure und 0,1 n Thiosulfat. Auch dort beobachteten wir, dass bis zur 2. Stunde nach Beginn der Zersetzung die Reaktion nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

verläuft. Bei den vorliegenden Versuchen ist aber im Gegensatz zu den früheren keine Trithionsäure und daher auch kaum Schwefelsäure nachzuweisen. Die grosse Wasserstoff-Ionen-Konzentration verlangsamt also den Zerfall der Pentathionsäure, wie dieses auch von FOERSTER und HORNIG[1] nachgewiesen wurde. Daher wird auch die Pentathionsäure-Bildung abgebremst und die schweflige Säure ist in diesen Lösungen sehr beständig. Noch nach 4 Wochen findet man bis zu 34 % schweflige Säure und nur wenig Schwefelsäure. Die Lösung zeigt gegenüber den vorher untersuchten kaum mehr Gelbfärbung und enthält daher fast keinen kolloidalen Schwefel. Quantitativ konnte in einer 2 Tage alten Reaktionslösung nach Zusatz von Lanthanchlorid auch nach eintägigem Stehen keine Trübung durch ausfallenden Schwefel wahrgenommen werden. Bestätigt wird dieses durch die Kontrollbestimmungen. Diese sind in der Tabelle 7, Spalte 8 zusammengestellt. Die Summe des Schwefels aller in der Lösung gefundenen Schwefelverbindungen einschliesslich des ausgefallenen Schwefels sollte 52 Milligrammatome betragen. Es zeigte sich nun im Gegensatz zu Tabelle 4 ein nur geringes Unterschreiten dieses Wertes.

[1] l. c.

Tabelle 8.

Reaktionsdauer	p	σ	σ—p
1	2	3	4
4 Stunden	31,6	29,1	−2,5
1 Tag	31,8	30,5	−1,3
2 Tage	21,7	23,4	+1,7
4 Tage	27,6	31,0	+3,4
8 Tage	24,8	25,9	+1,1
4 Wochen	24,2	22,3	−1,9

Zur weiteren quantitativen Kontrolle wurde wieder der Gesamtschwefelgehalt der Lösung durch Oxydation und Ausfällung mit Bariumchlorid bestimmt und der so erhaltene Wert (σ) mit dem aus der Summe der Einzelbestimmungen sich berechnenden Wert (p) verglichen. Diesen Vergleich gibt Tabelle 8. Die in der 4. Spalte verzeichnete Differenz σ—p liegt innerhalb der Versuchsfehler. Der kolloidale Schwefel kann sich also in dieser stark sauren Lösung nicht halten. Dies stimmt wiederum mit der Beobachtung von RAFFO überein, der nachwies, dass kolloidaler Schwefel nur bei ganz bestimmten Säurekonzentrationen beständig ist.

Der Reaktionsverlauf in diesen Lösungen ist also folgender: Die Thioschwefelsäure zersetzt sich zum weit grösseren Teile als in den bisher untersuchten Lösungen nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Bei Zimmertemperatur verläuft diese Reaktion nur langsam, da noch nach 4 Stunden 7,7 % freie Thioschwefelsäure vorgefunden wurde. Der Schwefel bleibt bei der hohen H·Ionen-Konzentration nicht kolloidal in Lösung, sondern fällt aus. Daher wird nur wenig Pentathionsäure gebildet, und auch die weitere Umsetzung der Pentathionsäure mit Sulfit zur Trithion-, Thioschwefel- und schliesslich zu Schwefelsäure erfolgt nur in untergeordnetem Masse. Die schweflige Säure erleidet also keine weitere Umsetzung.

d. Einwirkung von 0,1 n Schwefelsäure auf 0,1 n Bariumthiosulfat.

Im Anschluss an die Untersuchung über die Einwirkung von Salzsäure auf Natriumthiosulfat wurde auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumthiosulfat untersucht. Der Unterschied bei beiden Reaktionen liegt darin, dass bei letzterer das gebildete Bariumsulfat ausfällt, während bei ersterer das entstehende Kochsalz in Lösung bleibt. Bariumthiosulfat ($BaS_2O_3 . H_2O$) wurde durch Zusammengeben der heiss-gesättigten Lösungen von 40 g Natriumthiosulfat in 25 g Wasser und 40 g Bariumchlorid in 100 g Wasser gewonnen.[1] Infolge der geringen Löslichkeit von Bariumthiosulfat in Wasser konnte keine 0,1 n Lösung hergestellt werden. Aus diesem Grunde wurde folgendermassen verfahren. Die für 10 ccm einer 0,1 n Bariumthiosulfat nötige Menge = 0,2675 g wurde in einem 20 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm Wasser übergossen und mit 10 ccm 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Unter Schütteln geht sodann Bariumthiosulfat in Lösung, Schwefel und Bariumsulfat scheiden sich aus, Schwefeldioxyd tritt auf. Nach 2 Tagen wurde ohne Rücksicht auf den entstehenden Niederschlag eine Probe mit Jodlösung (α), eine andere mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein (β) und eine dritte mit Natronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator (γ) titriert. Die zuerst bei Anwendung von Phenolphtalein austitrierte Probe wurde dann nochmals mit Jodlösung titriert (α'). Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellten Zahlen gewonnen.

Tabelle 9.

α	α'	β	γ	$\beta - \gamma$
5,40	4,30	3,80	2,55	1,25

Bei diesen Bestimmungen wurde vorausgesetzt, dass der Niederschlag nur aus einem Gemisch von Bariumsulfat und Schwefel bestand. Dies bestätigte die folgende Untersuchung. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet, und verdünnte Salzsäure zugesetzt. Der ungelöste Teil wurde abfiltriert, das Filtrat entfärbte Jodlösung nicht. Der Niederschlag enthielt

[1] Mutnianski, Zeitschr. f. analyt. Chemie *36*, 220 (1897).

also kein Bariumsulfit und kein Thiosulfat. In der folgenden Tabelle 10 ist nun auf Grund der Zahlenwerte der Tabelle 9 zusammengestellt, wie viele Millimole Thioschwefelsäure, Sulfit und Pentathionsäure in der Reaktionslösung vorhanden waren, und zum Vergleich dazu ist die entsprechende Millimolzahl in der durch Ansäuern von Natriumthiosulfat mit Salzsäure erhaltenen Lösung nach der gleichen Einwirkungszeit aus Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 10.

	$H_2S_2O_3$	H_2SO_3	$H_2S_5O_6$
10 Millimol Bariumthiosulfat u. 10 Millimol Salzsäure	2,99	1,25	0,55
10 Millimol Natriumthiosulfat u. 10 Millimol Salzsäure	2,07	2,26	0,28

Der Vergleich lehrt, dass die durch Ansäuern von Bariumthiosulfat erhaltene Thioschwefelsäure haltbarer ist als die durch Ansäuern von Natriumthiosulfat gewonnene. Es kommt hinzu, dass die aus Bariumsalz dargestellte Lösung nur die freien Säuren des Schwefels enthält, aber keine Salzsäure und keine Natriumsalze. Im ersten Augenblick nach beginnender Einwirkung der Säure auf das Bariumsalz hat man also hier eine fast reine Lösung von Thioschwefelsäure. Sehr bald zersetzt sich dieselbe unter Schwefelausscheidung und die Lösung enthält neben Thioschwefelsäure auch schwefliger Säure und Polythionsäuren, die zur Erhaltung der Thioschwefelsäure, wie wir früher gesehen haben, notwendig sind. Wenn es auch hiernach unmöglich ist, reine Thioschwefelsäure herzustellen, so wurde doch wenigstens unter obigen Bedingungen eine Lösung gewonnen, die nur freie Thioschwefelsäure und ihre Zersetzungsprodukte enthielt, und in der noch nach 2 Tagen mehr als die Hälfte der gelösten Säuren des Schwefels aus freier Thioschwefelsäure bestand.

Eine neue bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure gebildete Schwefelverbindung.

In einigen Lösungen war, worauf wir ausdrücklich hingewiesen haben, die Summe der in den einzelnen Molekülarten

gefundenen Schwefelmengen kleiner als die Schwefelmenge, die man nach Oxydation der Lösung mit Bromwasser fand. Letztere Menge plus der des ausgeschiedenen Schwefels stimmte mit der Menge des angewandten Schwefels überein. Eine oder mehrere in Lösung befindliche Schwefelverbindungen waren also der Analyse entgangen. Da gerade *die* Lösungen, welche dieses Manko im Schwefelgehalt aufwiesen, gelb gefärbt waren, und zwar um so mehr, je mehr Schwefel fehlte, und da ferner in diesen Lösungen, wie durch Ausfällung mit Lanthanchlorid nachgewiesen werden konnte, auch der Gehalt an kolloidalem Schwefel mit der Gelbfärbung anstieg, so wurde bisher angenommen, dass die ganze Differenz auf Konto des kolloidalen Schwefels zu setzen sei. Diese Annahme erwies sich aber aus folgendem Grunde als falsch.

Dieselbe Kontrolle wie für den Schwefel kann man auch für den Sauerstoff anstellen. Hierbei hat man zu beachten, dass

bei	Pentathionsäure	als Hydrat von S_5O_5	die gefundene Millimolzahl mit 5 zu multiplizieren ist
»	Thioschwefelsäure	von S_2O_2	die gefundene Millimolzahl mit 2 zu multiplizieren ist
»	Trithionsäure	von S_3O_5	die gefundene Millimolzahl mit 5 zu multiplizieren ist
»	schwefliger Säure	» von SO_2	die gefundene Millimolzahl mit 2 zu multiplizieren ist
»	Schwefelsäure	» von SO_3	die gefundene Millimolzahl mit 3 zu multiplizieren ist.

Als Beispiel sei eine Analyse aus Tabelle 4 entnommen und durchgerechnet. Es handelt sich um ein 2 Tage altes Reaktionsgemisch aus 1 Mol. 2,6 n Salzsäure und 1 Mol. 2,6 n Thiosulfat.

3,92	Millimol	$H_2S_2O_3$	enthalten demnach	7,84	Milligrammatome	Sauerstoff
1,70	»	H_2SO_3	»	3,58	»	»
0,66	»	$H_2S_5O_6$	»	3,30	»	»
0,44	»	$H_2S_3O_6$	»	2,20	»	»
1,46	»	H_2SO_4	»	4,38	»	»
			In Summa	21,30	Milligrammatome	Sauerstoff

In dieser Weise werden auch die übrigen Zahlen der Tabelle 4 umgerechnet. In Spalte 1 der folgenden Tabelle ist die Re-

aktionsdauer, in Spalte 2 die nach obigem Beispiel ermittelte und in Spalte 3 die aus der angewandten Menge Thiosulfat berechnete Sauerstoffmenge, in Spalte 4 die Differenz dieser beiden Werte verzeichnet. Spalte 5 bis 7 enthält die entsprechenden Angaben für die Schwefelmengen. Spalte 8 gibt das Verhältnis der fehlenden Sauerstoff- zu der fehlenden Schwefelmenge wieder.

Tabelle 11.

Reaktionsdauer	Sauerstoff			Schwefel			O : S
	gef.	ber.	Diff.	gef.	ber.	Diff.	
1	2	3	4	5	6	7	8
4 Std.	56,9	52,0	—4,9	54,0	52,0	—2,0	—
1 Tag	40,8	52,0	1,2	46,3	52,0	5,7	
2 Tage	21,3	52,0	30,7	30,1	52,0	21,9	1,40
4 Tage	23,1	52,0	28,9	30,3	52,0	21,7	1,33
8 Tage	16,9	52,0	35,1	32,9	52,0	19,1	1,83
4 Wochen	25,8	52,0	26,2	30,9	52,0	21,1	1,25
6 Monate	47,5	52,0	4,5	51,1	52,0	0,9	—

Die Zusammenstellung lehrt, dass in der Hauptsache nicht kolloidaler Schwefel, sondern eine Schwefel-Sauerstoff-Verbindung der Analyse entgangen war. Dies wird noch deutlicher, wenn man diese Ergebnisse mit den analogen Berechnungen für die Zahlen der Tabelle 2 vergleicht.

Tabelle 12.

Reaktionsdauer	Sauerstoffmenge	
	gefunden	berechnet
1 Minute	10,00	10,00
15 Minuten	9,68	10,00
30 Minuten	10,20	10,00
1 Stunde	9,98	10,00
2 Stunden	10,75	10,00
4 Stunden	11,00	10,00
1 Tag	10,06	10,00
2 Tage	10,06	10,00
16 Tage	9,52	10,00
25 Tage	8,07	10,00

Bei diesen Versuchen war die Lösung nicht gelb gefärbt, keine Differenz in der Schwefelmenge vorhanden und auch die Sauerstoffmenge stimmt, wie wir in obiger Tabelle sehen, innerhalb der Versuchsfehler überein. Nur beim letzten Versuch tritt eine Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Sauerstoff auf. In diesem Falle hatte sich Trithion- und Schwefelsäure gebildet, die qualitativ nachgewiesen, aber bei diesen ersten Versuchen noch nicht quantitativ bestimmt wurden.

Berechnet man in der gleichen Weise nun auch die Zahlen der Tabelle 7, so erhält man die folgenden Werte.

Tabelle 13.

Reaktionsdauer	Sauerstoff			Schwefel			
	gef.	ber.	Diff.	gef.	ber.	Diff.	O : S
1	2	3	4	5	6	7	8
4 Std.	48,5	52,0	3,5	50,4	52,0	1,6	2,2
1 Tag	51,6	52,0	0,4	51,2	52,0	0,8	—
2 Tage	43,4	52,0	8,6	45,7	52,0	6,3	1,4
4 Tage	48,7	52,0	3,3	50,9	52,0	1,1	3
8 Tage	44,6	52,0	7,4	48,8	52,0	3,2	2,3
4 Wochen	42,7	52,0	9,8	48,4	52,0	3,6	2,6

Bei diesen Bestimmungen ist die Differenz zwischen gefundenen und berechneten Werten im Vergleich zu den Zahlen der Tabelle 11 zwar klein, liegt aber bei allen Versuchen nach derselben Seite, so dass sie nicht von zufälligen Versuchsfehlern herrühren kann. Das Verhältnis O : S weist, da es aus kleinen Differenzen errechnet ist, grosse Schwankungen auf, der Mittelwert (2,3) liegt etwas über, aber nahe bei 2. Es kann daher gar kein Zweifel sein, dass diese kleinen Differenzen von Schwefeldioxyd (SO_2) herrühren, das beim Ansetzen der Reaktionslösungen und bei der Probenahme entwichen ist. Im Mittel betrug die in jedem Versuche entwichene Menge 2,4 Millimol Schwefeldioxyd.

Da die Versuche der Tabelle 11 in ähnlicher Weise angestellt sind, so kann unter den fehlenden Schwefel- und Sauerstoffmengen ein kleiner Bruchteil ebenfalls dem entwichenen Schwefeldioxyd zur Last fallen. Da aber bei diesen Versuchen

die Schwefeldioxydkonzentration nur den 10. Teil so gross war, so wurde von den Differenzen nur die den 10. Teil, also 0,24 Millimol Schwefeldioxyd entsprechende Sauerstoff- und Schwefelmenge abgezogen.

Ferner war durch Ausfällung mit Lanthanchlorid qualitativ nachgewiesen worden, dass diese Lösungen kolloidalen Schwefel enthielten. Die Menge dieses kolloidalen Schwefels wurde durch Ausflockung mit Lanthanchlorid quantitativ bestimmt. In einer der Lösungen waren nach 2 Tagen 4,1 %, in einer anderen nach 4 Tagen 4,3 % des fehlenden Schwefels ausgeflockt. Die Menge des kolloidalen Schwefels ist also im Verhältnis zur fehlenden Schwefelmenge nur klein. Dabei ist noch nicht erwiesen, ob die Lösungen diese 4 % schon beim Hinzusetzen des Lanthanchlorids als kolloidalen Schwefel enthielten oder sich ein Teil des kolloidalen Schwefels erst durch Zersetzung der unbekannten Schwefelverbindung nachbildete. Trotz dieser Bedenken wurden von den fehlenden Schwefelmengen rund 5 % für kolloidalen Schwefel in Abzug gebracht, bei einer Differenz von rund 20 Millimol also 1 Millimol. Beide Korrekturen sind übrigens so klein, dass sie am Endergebnis nichts ändern.

Die in dieser Weise korrigierten Werte der Tabelle 11 sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Reaktionsdauer	Sauerstoff-differenz	Schwefel-Differenz	O : S
1 Tag	0,7	4,5	—
2 Tage	30,4	20,6	1,47
4 Tage	28,4	20,4	1,39
8 Tage	34,6	17,8	1,93
4 Wochen	25,7	19,9	1,29
6 Monate	4,0	0,0	—

Der Mittelwert aus diesen Zahlen ist 1,52, der unkorrigierte Mittelwert beträgt 1,46. In derselben Lösung, die sich beim Ansäuern von Natriumthiosulfat unter bestimmten, früher festgestellten Reaktionsverhältnissen bildet, ist also eine Schwefelsauerstoff-Verbindung vorhanden, die sich von dem Oxyd S_2O_3 ableitet. Dieselbe ist nur in Gegenwart von kolloidalem Schwefel

beständig oder spaltet leicht kolloidalen Schwefel ab. Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure erst nach einiger Zeit und zerfällt dann wieder. Bei der Einwirkung von 1 Mol 2,6 n Salzsäure auf 1 Mol 2,6 n Natriumthiosulfatlösung ist nach 2 Tagen 40 % des gesamten Schwefelgehaltes der Lösung in Form dieser noch unbekannten Schwefelverbindung vorhanden.

Eine neue Reaktion zum Nachweis von Thioschwefelsäure.

Bekanntlich werden aus Lösungen, die Thiosulfat-Ionen enthalten, mit Hilfe von Kupfersulfat leicht zersetzliche Kupro-Thiosulfat-Komplexe wechselnder Zusammensetzung als weisse Niederschläge ausgeschieden.[1] Ein derartiges weisses Salz konnte nun auch aus Reaktionslösungen, die aus gleichen Mengen 2,6 n Salzsäure und 2,6 n Thiosulfat bestanden, und in denen nach den vorhergehenden Resultaten freie Thioschwefelsäure zugegen war, ausgefällt werden. Dieses Salz ist in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich, beim Erwärmen in wässriger und salzsaurer Lösung zersetzt es sich unter Kupfersulfid-Ausscheidung, ebenso bei längerem Stehen in wässriger Lösung. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe, in Natronlauge zersetzt es sich unter Ausscheidung von gelb-rotem Kuprooxyd. Im Überschuss von Thiosulfat ist es leicht löslich. Beim trocknen Erhitzen entweichen Schwefel-dioxyd-Dämpfe. Durch qualitative Analyse wurde die Anwesenheit von Kupfer, Schwefel und Chlor festgestellt. Kupfer lag in einwertiger Form vor, wie sich aus dem Verhalten der wässrigen Lösung des Salzes gegen Natronlauge, Jodkalium, Cyankalium ergab. Die quantitative Analyse wurde folgendermassen durchgeführt. Das Salz wurde in wässriger Lösung mit Natronlauge und Brom gekocht, das hierbei entstehende Kuprooxyd abfiltriert und bestimmt. Das Filtrat wurde angesäuert und der Schwefelgehalt durch Sulfatbestimmung ermittelt. Eine zweite Einwage wurde mit verdünnter Salpetersäure gekocht, der hierbei entstandene

[1] JOCHUM, Dissertation Berlin 1885.
SIEWERT, Jahresberichte 1866, 257.
VORTMANN, Monatshefte *9*, 165 (1889).
KESSEL, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. *10*, 1677, 2000 (1877).

Schwefel abfiltriert und im Filtrat das Chlor als Silberchlorid gefällt und bestimmt.

Analyse I.

Angewandte Substanzmenge 0,100 g; Gefunden 0,0379 g CuO — 30,28 % Cu
» » 0,100 g; » 0,1855 g $BaSO_4$ — 25,48 % S
» » 0,300 g; » 0,0864 g AgCl — 7,13 % Cl

Analyse II.

Angewandte Substanzmenge 0,5755 g; Gefunden 0,2177 CuO — 30,23 % Cu
» » 0,5755 g; 1,1036 $BaSO_4$ — 26,27 % S
» » 0,3153 g; 0,0924 AgCl — 7,25 % Cl
Cu : S : Cl — 5 : 8 : 1

Daraus ergibt sich die Formel:

$$2\ Cu_2S_2O_3 . 2\ Na_2S_2O_3 . CuCl.$$

Ein Kupfersulfat-Natriumthiosulfat-Doppelsalz ähnlicher Zusammensetzung war schon von VORTMANN erhalten worden, der auch die Beobachtung gemacht hatte, dass das ausfallende Salz bei Gegenwart von Chlorionen chlorhaltig ist, aber nicht den Chlorgehalt bestimmte. Die Tatsache, dass sich bei dem Salz, dessen Analysen-Resultat oben angegeben ist, Kupfer zu Chlor etwa wie 5 : 1 verhält, beweist nicht, dass ein einheitliches Komplexsalz obiger Formel erhalten wurde. Eine Anzahl von Analysen von Salzen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgefällt wurden, erwies, dass das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten in weiten Grenzen variieren kann. Der Niederschlag besteht wahrscheinlich aus einer festen Lösung, deren einzelne Komponenten Kuprochlorid, Kuprothiosulfat und Natriumthiosulfat sind. Da es in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich darauf ankam, diese Ausfällung als Reagenz auf Thiosulfationen zu benutzen, so wurde die wechselnde Zusammensetzung nicht als störend betrachtet. Von dieser neuen qualitativen Reaktion auf Thioschwefelsäure wurde in folgender Weise Gebrauch gemacht. Eine Lösung, die aus 2,6 n Thiosulfat und 2,6 n Salzsäure zu gleichen Volumteilen angesetzt, und die vom abgeschiedenen Schwefel zum ersten Mal nach 14 Tagen zum 2. Mal nach 3 Monaten, zum 3. Mal nach 4 Monaten abfiltriert worden war, wurde nach dieser Zeit mit Kupfersulfat versetzt. Die weisse Fällung erwies, dass in ihr noch Thio-

schwefelsäure vorhanden war. Eine Vergleichslösung, die aus 1 Mol. 2,6 n Thiosulfat und 2 Mol 2,6 n Salzsäure bestand, ergab bereits nach 2 Tagen keine weisse Fällung mit Kupfersulfat mehr. Im Einklang mit diesem Befunde, erwies auch die quantitative Analyse, dass diese Lösung keine Thioschwefelsäure mehr enthielt. Eine Lösung, bestehend aus 0,1 n Thiosulfat und gleicher Menge 0,1 n Salzsäure, die 8 Monate verschlossen aufbewahrt war, zeigte noch nach dieser Zeit mit Kupfersulfat die Anwesenheit von Thioschwefelsäure an.

Ganz anders als diese weissgefärbten Salze, die man nur bei Fällung in saurer Lösung erhält, sind die gelben Salze zusammengesetzt, die durch die Ausfällung einer Thiosulfatlösung in *neutraler* Lösung entstehen. Letztere enthalten keine Chlor-Ionen. Die in dieser Arbeit verwandte Reaktion tritt nur dann ein, wenn $Na^{\cdot} - S_2O_3'' - Cl'$ — und SO_3'' — Ionen nebeneinander in der Lösung vorhanden sind. Jedes dieser Moleküle einzeln genommen und ebenso die in den Lösungen ausserdem noch vorhandenen Polythionsäuren geben in saurer Lösung keine weisse Fällung mit Kupfersulfat. Die schweflige Säure wird zur Reduktion von Kupri- zu Kuproionen gebraucht, wobei Schwefelsäure entsteht. Die Ausfällung selbst verläuft nicht augenblicklich. Bei sehr verdünnten thioschwefelsäure-haltigen Lösungen, wie sie für die Empfindlichkeitsprüfung weiter unten hergestellt wurden, empfahl es sich, nicht die oft erst nach einigen Stunden einsetzende Fällung des weissen Niederschlages, sondern die etwa nach 24 Stunden eingetretene, deutlicher sichtbare Zersetzung dieses Salzes zu Kupfersulfid zu beobachten. Zum Nachweis der Thiosulfat-Ionen in der oben erwähnten, verdünnten Reaktionslösung von 0,1 n Thiosulfat und 0,1 n Säure wurde in einem Reagenzglas bis zur beginnenden Ausfällung des weissen Salzes etwa $^1/_2$ Stunde gebraucht.

Die Empfindlichkeit der neuen Reaktion ist grösser als die der allgemein benutzten Salzsäure-Reaktion, deren äusserste Empfindlichkeitsgrenze, wenn dieselbe ohne Erhitzen vorgenommen wird, bei 1 mg S_2O_3'' in 1 ccm oder bei 10 Millimol S_2O_3'' im Liter liegt.[1]

Die folgenden Versuche dienten dazu, die Empfindlichkeitsgrenze der neuen Reaktion festzustellen. Es wurden 10 ccm der in Spalte 2 der folgenden Tabelle verzeichneten Thiosulfat-

[1] Hachl, Chem.-Ztg. Heft 24, S. 174 (1923).

Lösungen, die 1 Mol., 10^{-1} Mol., 10^{-2} Mol., 10^{-3} Mol. S_2O_3'' im Liter enthielten, mit je 10 ccm eines Gemisches von 10 ccm Salzsäure mit 5 ccm gesättigter Kupfersulfat-Lösung zusammengegossen. Die Konzentration der hierbei verwandten Salzsäure ist in Spalte 3 angegeben. Die Ergebnisse sind aus Spalte 4 zu ersehen. Das Zusammenbringen sehr geringer Säuremengen mit einem grossen Überschuss an Thiosulfat und umgekehrt (Versuch 5 und 6) hatte keinen Erfolg, da im ersten Fall der Überschuss von Thiosulfat, im andern Fall der von Salzsäure auf den Niederschlag lösend einwirkten.

Versuch Nr.	Thiosulfat Mol-Liter	Salzsäure Mol-Liter	Beobachtete Reaktion
1	2	3	4
1	1	1	Nach einiger Zeit weisser Niederschlag
2	10^{-1}	10^{-1}	» » » » »
3	10^{-2}	10^{-2}	nach längerer Zeit weisser, später schwarz werdender Niederschlag
4	10^{-3}	10^{-3}	kaum sichtbarer weisser Niederschlag, nach 24 Stunden Abscheidung von deutlich sichtbarem Kupfersulfid
5	10^{-2}	1	kein Niederschlag
6	1	10^{-2}	»

Dieselben Ergebnisse wurden auch in einer neutralen Lösung von Thiosulfat mit Kupfersulfat erzielt. Zunächst fällt hier ein gelber Niederschlag aus, der durch CuS-Ausscheidung schwarz wird. Auch hier konnte noch 1 Millimol S_2O_3'' im Liter, also in 1 ccm 0,001 Millimol = 0,1 mg nachgewiesen werden.

Diese Reaktion ist also *zehnmal* empfindlicher als die Salzsäure-Reaktion. Ausserdem ist sie sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung benutzbar. Sie dürfte gerade für Untersuchungen auf dem Gebiete der Polythionate und der bei ihrer Zersetzung auftretenden Zwischenprodukte ein brauchbares analytisches Mittel darstellen.

Zusammenfassung.

1. Thiosulfationen sind auch in saurer Lösung längere Zeit beständig. Unter günstigen Bedingungen — kleine $H^{\cdot}$ und S_2O_3''-Ionen-Konzentration der Ausgangslösung — findet sich noch 8 Monate nach dem Ansäuern einer Thiosulfatlösung in derselben freie Thioschwefelsäure vor.

2. Die Zersetzung der Thioschwefelsäure erfolgt je nach der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration der Lösung in verschiedener Weise. In stark saurer Lösung bildet sich vorwiegend Schwefel, der sofort ausfällt, und schweflige Säure, daneben etwas Pentathionsäure. In schwacher saurer Lösung bleibt ein Teil des Schwefels kolloidal in Lösung und die schweflige Säure verschwindet. Ausser Pentathionsäure bildet sich in diesen Lösungen auch Trithionsäure und schliesslich Schwefelsäure, das Auftreten von Tetrathionsäure wurde nicht beobachtet. Nach einiger Zeit tritt eine Gelbfärbung auf, die schliesslich wieder verschwindet. Die gelbe Farbe hängt mit der Bildung einer bisher unbekannten Schwefelverbindung zusammen, die sich vom Oxyd S_2O_3 ableitet. Bis zu 40 % des Gesamtschwefelgehaltes ist in solchen Lösungen als Hydrat des S_2O_3 enthalten.

3. Die Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} H_2S_2O_3 &= H_2SO_3 + S \\ H_2SO_3 &= H_2O + SO_2. \end{aligned} \qquad (1)$$

Die Bildung der Pentathionsäure beruht auf der Reaktionsfähigkeit des frisch entstehenden, kolloidalen Schwefels:

$$5\ S + 5\ SO_2 + 2\ H_2O = 2\ H_2S_5O_6. \qquad (2)$$

Pentathionsäure setzt sich mit schwefliger Säure zu Trithionsäure um, wobei Thioschwefelsäure regeneriert wird:

$$S_5O_6'' + 2\ SO_3'' = S_3O_6'' + 2\ S_2O_3''. \qquad (3)$$

Die Trithionsäure zersetzt sich langsam unter weiterer Neubildung von Thioschwefelsäure zu Schwefelsäure:

$$S_3O_6'' + H_2O = SO_4'' + S_2O_3'' + 2\ H^{\cdot}. \qquad (4)$$

4. In stark saurer Lösung, in welcher der kolloidale Schwefel schnell ausfällt, wird die Reaktion nach Ablauf von (1) ge-

stoppt. In schwach saurer Lösung aber vereinigen sich kolloidaler Schwefel und schweflige Säure zu Pentathionsäure (2) und diese bildet mit weiteren Mengen schwefliger Säure zunächst Trithionsäure (3). Daher verschwindet die schweflige Säure aus diesen Lösungen. An ihrer Stelle enthalten sie Schwefelsäure, die sich bei der langsamen Zersetzung der Trithionsäure (4) bildet. Dass schwach saure Lösungen auch noch nach Monaten Thioschwefelsäure enthalten, kommt abgesehen von dem langsamen Verlauf der Umsetzung auch daher, dass diese nach (3) und (4) immer wieder neu gebildet wird.

5. Es wird eine neue Reaktion zum Nachweis von Thiosulfationen angegeben. Auf Zusatz von Kupfersulfat fällt in neutraler Lösung ein gelber, in salzsaurer Lösung ein weisser Niederschlag aus. Beide Niederschläge zersetzen sich in der Kälte nach einigen Stunden unter Kupfersulfid-Abscheidung. Die Ausfällung von Kupfersulfid in der Kälte ist bei Abwesenheit von Sulfiden eine eindeutige Reaktion auf Thiosulfate, da Polythionate diese Reaktion nicht zeigen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist zehnmal grösser als die der bisher meist verwandten Salzsäure-Reaktion.

Tryckt den 23 februari 1924.

Uppsala 1924. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 10.

Die physikalische Chemie der Holzzellulose-Darstellung.

Von

SVANTE ARRHENIUS.

Vorgelegt am 14. Mai 1924.

Professor S. SCHMIDT-NIELSEN an der technischen Hochschule zu Trondhjem hielt an der »Techniker-Woche der norwegischen Papierindustrie» 1923 einen interessanten Vortrag über einige von seinem Schüler, Ingenieur JOHANNES BRUUN angestellten Versuche über die Auskochung von Sägespänen mit Flüssigkeiten von verschiedener Zusammensetzung und Temperatur, über welche ein Bericht in dem norwegischen »Papir-Journalen» N:o 16, 1923, gegeben ist.

Der Zellulosegehalt der trocknen Späne wurde durch Chlorierung zu 42,5 Prozent ermittelt, die übrigen 57,5 Prozente waren Inkrusten. Eine bestimmte Menge von Spänen wurde in ein gegebenes Volumen der Flüssigkeit eingelegt, welche in einer Glasflasche sich befand, die nach Verschluss einen genügenden Druck (von etwa 9 Atmosphären) aushielt und während einer bestimmten Zeit, sechs oder zehn Stunden, in einem Autoklaven auf 140, 160 oder 170 Grad erhitzt wurde. Die Versuchs-Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen angeführt, wo die Versuchszeit, die Temperatur und Zusammensetzung der Kochflüssigkeit, sowie die Mengen der gelösten Inkrusten und der gelösten Zellulose von hundert Gramm Spänen angegeben sind. Neben den beobachteten Zahlen sind einige von mir berechneten Ziffern geschrieben. Bei der Berechnung ist es angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration

der Kochflüssigkeit proportional ist und ausserdem dem Gesetz der monomolekulären Reaktionen gehorcht. Der Temperatureinfluss erfolgt nach dem bekannten Gesetz:

$$\rho_1 = \rho_0 \, e^{A(T_1 - T_0) : T_0 T_1} \qquad (1)$$

wo ρ_0 und ρ_1 die Reaktionskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_0 und T_1 darstellen. Die charakteristische Konstante A hat einen verschiedenen Wert für die Auflösung der Inkrusten und diejenige der Zellulose.

In den folgenden Tabellen sind die Mengen der gelösten Inkrusten, diejenigen der gelösten Zellulose und der Reinhetsgrad der gewonnenen Zellulose in Prozent angegeben, d. h. 100 mal das Verhältnis zwischen der ungelösten Zellulose-Menge und der totalen ungelösten Menge.

Tab. 1. Kochen mit Natronlauge.

Temperatur	Zeit in Stunden	NaOH, 50 g pr. liter						NaOH, 75 g pr. liter					
		Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad der Zellulose		Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad der Zellulose	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
140	10	44,5	35,7	1,1	1,4	76,1	65,3	46,4	44,0	1,5	2,1	78,7	75,0
160	6	48,1	45,7	6,0	4,0	79,7	76,0	54,9	52,2	8,0	7,3	93,0	86,9
160	10	54,9	53,1	7,0	7,1	93,2	88,7	55,1	56,5	9,9	11,6	93,1	96,9
170	6	50,6	53,0	11,8	10,8	81,6	87,6	55,7	56,2	12,9	15,1	94,3	95,5

Temperatur	Zeit in Stunden	NaOH, 100 g. pr. liter						NaOH, 125 g pr. liter					
		Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad der Zellulose		Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad der Zellulose	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
140	10	48,0	49,4	2,7	2,9	80,7	83,0	51,8	52,4	5,6	3,5	87,4	88,4
160	6	55,0	55,1	9,5	9,5	93,2	93,2						
160	10	55,6	57,2	15,3	14,6	93,5	98,9	56,8	57,4	21,4	17,1	96,7	99,6
170	6	56,2	57,1	19,2	18,8	94,7	98,3						

Bei der Berechnung der Daten in Tab. 1 fand ich folgende Mittelwerte der Reaktionskonstante k, wobei die Stunde als Zeiteinheit und 1 g NaOH pr. ccm. als Konzentrationseinheit angenommen wurde, nach der Formel:

$$2{,}3025 \log \frac{M}{M - x} = kCt \qquad (2)$$

worin C die Konzentration und t die Reaktionszeit bedeuten. M ist für die Inkrusten 57,5, für die Zellulose 42,5, x ist die gelöste Menge von Inkrusten bzw. Zellulose nach der Einwirkungszeit t, log bedeutet gewöhnliche Logarithmen. Wenn k_i sich auf die Inkrusten, k_c sich auf die Zellulose bezieht, erhalten wir folgende numerische Werte:

	k_i	k_c	
Temp. 140, $t = 10$	1,94	$69 \cdot 10^{-3}$	
» 160, $t = 6$	6,06 } 5,34	$465 \cdot 10^{-3}$ }	$428 \cdot 10^{-3}$
» 160, $t = 10$	4,63 }	$391 \cdot 10^{-3}$ }	
» 170, $t = 6$	8,47	$976 \cdot 10^{-3}$	

Der Wert von A_i ist für die Inkrusten 9004, derjenige A_c für die Zellulose 16120 nach Formel (1), wenn man A_i und A_c aus den Versuchen bei 140° und 170° berechnet. Werden diese Werte zu Grunde gelegt für eine Berechnung von k_i und k_c bei 160°, findet man $k_i = 5{,}29$ anstatt des beobachteten Wertes $k_i = 5{,}34$ und $k_c = 421 \cdot 10^{-3}$ an Stelle von dem beobachteten Wert $k_c = 428 \cdot 10^{-3}$. Die Übereinstimmung der Berechnung mit der Beobachtung ist, in Anbetracht der grossen Versuchsfehler, die in glücklicher Weise durch Mittelnahme sich ausgeglichen haben, überraschend gut.

Von grosser Bedeutung ist es, dass k_i bedeutend grösser ausfällt als k_c. Das Verhältnis $k_i : k_c$ ist bei 140° 28, bei 160° 12,5 und bei 170° 8,7. Dieses Verhältnis nimmt ganz schnell mit steigender Temperatur ab, so dass es bei einer gewissen Temperatur, etwa 270, gleich 1 wird. Bei dieser Temperatur würden die Inkrusten und die Zellulose sich mit derselben Geschwindigkeit auflösen, d. h. man würde bei dieser Kochtemperatur nicht die Zellulose von den begleitenden Inkrusten abscheiden können. Bei noch höherer Temperatur würden die Inkrusten langsamer als die Zellulose aufgelöst werden. Es ist ja ein glücklicher Zufall, dass das günstige Temperaturintervall bei so niedrigen

Temperaturen wie im vorliegenden Fall liegt, anderenfalls wäre der Prozess unanwendbar. Es ist auch deutlich, dass es, wie RINMAN hervorhebt, vorteilhaft ist so niedrige Temperaturen wie möglich zur Reinigung der Zellulose zu verwenden. Die Praxis setzt jedoch der Erniedrigung der Temperatur eine gewisse Grenze, indem etwa drei mal so lange Zeit bei 120° zur Erlangung desselben Reinheitsgrades wie bei 140° nötig ist.

Aus den obenstehenden Ziffern (bei 160°) scheint es auch hervorzugehen dass k_i, und in geringerem Grade k_c mit zunehmender Reaktionszeit abnimmt. Dies ist ganz natürlich. Bei den Versuchen bei 160° und $t = 10$, waren nicht mehr als etwa 4,5 Prozent der Inkrusten unaufgelöst, auch bei der niedrigsten Konzentration der Natronlauge. Die Inkrusten sind mancher Art, und es ist offenbar, dass die wiederstandsfähigsten bis zum Ende unaufgelöst bleiben. Auch die partielle Bindung des Alkalis durch die Zersetzungsprodukte, welche einen schwach sauren Charakter haben, dürfte allmählich die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen. Dieser Umstand dürfte die grösste Rolle spielen bei der Auflösung der Zellulose, welche bei den vorliegenden Versuchen relativ wenig fortgeschritten ist. (Vgl. S. 6.) Bekanntlich schreibt man die mildere Einwirkung auf die Zellulose bei Anwesenheit von Sulfiden dem Umstande zu, dass das Alkali teilweise gebunden ist. Bei der Methode von RINMAN setzt man etwas Abfallslauge von einer früheren Abkochung zu dem Alkali hinzu, um den heftigen Angriff derselben auf die Zellulose abzumildern.

Zur Beleuchtung der günstigen Einwirkung von Sulfiden und Sulfatlaugen hat Ingenieur BRUUN einige Versuche angestellt, deren Verlauf durch die folgenden zwei Tabellen dargestellt ist.

Tab. II. Kochen mit reinem Natriumsulfid, $Na_2S \cdot 9H_2O$ bei 160° während 10 Stunden.

Gehalt der Kochlauge an $Na_2S \cdot 9H_2O$	Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
80 g/lit (=26,7 g/lit NaOH) . . .	40,1	43,9	2,6	2,1	69,6	74,8
100 » (=33,3 » ») . . .	48,7	48,2	2,6	2,6	81,9	81,1
120 » (=40,0 » ») . . .	50,6	50,9	(3)	3,1	85,1	85,6
140 » (=46,7 » ») . . .	51,4	52,9	etwa 3,5	3,6	92,6	89,4

Tab. III. Kochen mit einer Mischung von 58,7 Proz. NaOH, 35,4 Proz. $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 5,9 Proz. Na_2CO_3 während 6 Stunden bei 160°.

Gehalt der Kochlauge an der Mischung	Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
35 g/lit (= 24,2 g/lit NaOH) . .	50,7	47,2	0,3	1,5	86,1	79,9
52,5 » (=36,3 » ») . .	53,2	53,1	2,4	2,2	90,3	90,2
70 » (48,4 » ») . .	53,6	55,7	3,8	2,9	90,8	95,6

Die am meisten konzentrierten Lösungen in den Tab. II und Tab. III sind fast ebenso stark — jene etwa 6,6 Prozent, diese etwa 3,2 Prozent schwächer — wie die schwächste Lösung in Tab. I. Die Lösungen in Tab. III entsprechen in ihrer Zusammensetzung etwa Sulfatlaugen von verschiedener Stärke. Die zwei letzten Tabellen zeigen, dass die Sulfidlaugen und die Sulfatlaugen die Zellulose-Fibern schonen, ohne die Auflösung der Inkrusten zu beeinträchtigen. Für Laugen die ebensoviel Natrium (28,8 g) pro Liter enthalten wie die Lösung mit 50 g NaOH im Liter, finden wir durch eine sehr geringe Extrapolation folgende Werte.

Tab. IV.

	Gelöste Inkrusten		Gelöste Zellulose		Reinheitsgrad	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1) Bei Kochen mit NaOH 6 St. bei 160°	48,1	45,7	6,0	4,0	79,7	76,0
2) Bei Kochen mit NaOH 10 St. bei 160°	54,9	53,1	7,0	7,1	93,2	88.7
3) Bei Kochen mit Na_2S 10 St. bei 160°	56,3	53.9	3,8	3,9	97,0	91,5
4) Bei Kochen mit Sulfatlauge 6 St. bei 160°	53,7	56,3	4,0	3,0	90,9	96,3

Die unter ber. stehenden Ziffern sind wahrscheinlich etwas genauer als die unter beob. stehenden. Jene sind gewissermassen Mittelwerte, wodurch die Versuchsfehler teilweise ausgeglichen sind.

Ein Vergleich der Zeilen 2 und 3 der obigen kleinen Tabelle IV zeigt, dass die Sulfidlauge ebenso stark lösend wirkt auf die Inkrusten wie die Natronlauge von äquivalenter Kon-

zentration. Jene zeigt sogar eine kleine Überlegenheit, die jedoch so gering ist, dass sie gänzlich innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Dagegen wird die Zellulose viel weniger von der Sulfidlauge angegriffen, als von der Natronlauge, etwa im Verhältnis 55 zu 100. Eine Folge davon ist, dass nicht nur mehr Zellulose bei der Sulfidbehandlung gewonnen wird sondern ihr Reinheitsgrad ist erheblich grösser. Noch vorteilhafter scheint die Wirkung der Sulfatlauge zu sein, wie ein Vergleich der Zeilen 1 und 4 zeigt. Bei Einwirkung von äquivalenten Mengen löst die Sulfatlauge etwa 11 Procent mehr von den Inkrusten, aber 30 Procent weniger von der Zellulose als die Natronlauge. Die durch Sulfatlauge gewonnene Zellulose ist etwa vier mal reiner als die mit Natron dargestellte, was einen bedeutend höheren Grad der Stärke der Sulfatzellulose, verglichen mit der Natronzellulose, bedingt, die ja auch wohlbekannt ist.

Betreffs des Einflusses der Temperatur und Kochzeit auf die Sulfid- und Sulfatzellulose haben wir keine Angaben in Tab. II und III. Da jedoch in Tab. III die beobachteten Zahlenwerte für die gelösten Inkrusten grösser sind als die berechneten bei geringen Konzentrationen, und umgekehrt bei hohen Konzentrationen, deutet dies darauf hin, dass die zuerst gelösten Teile leichter angegriffen werden als die später gelösten. Daraus geht es mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfang des Reaktionsverlaufes grösser ist als später. Eigentümlicherweise scheint das Gegenteil zuzutreffen sowohl für die Wirkung der Sulfatlauge auf Zellulose als für diejenige der Sulfidlauge auf Inkrusten. Die Versuchsfehler sind jedoch all zu gross, als dass man diesen an und für sich sehr unwahrscheinlichen Schluss ziehen möchte.

Der Umstand, dass die pro Zeitenheit aufgelöste Menge der Inkrusten, oder der Zellulose, der nicht aufgelösten Menge desselben Stoffes proportional ist, deutet darauf hin dass ein Zwischenkörper sich am Anfang des Autlösungsprozesses mit relativ grosser Geschwindigkeit bildet, um danach relativ langsam unter Wirkung des Alkalis zu zerfallen. Dagegen scheint es schwieriger die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der *am Anfang* anwesenden Menge des Alkalis zu deuten, wenn man, wie gewöhnlich, annimmt, dass das Alkali allmählich während des Prozesses durch die aus den Inkrusten entstehenden sogenannten Ligninsäuren gebunden wird. Die genannte Proportionalität scheint darauf hinzudeuten, dass diese Bindung

erst in der Kälte nach Beendung des Prozesses in nennenswertem Grade stattfindet.

Zusammenfassung. Die von Hrn JOHANNES BRUUN angestellten Versuche über die Löslichkeit von Holzfasern (Sägespänen) in Lösungen von Natronlauge, Natriumsulfid und Sulfatlauge lassen sich mit gutem Erfolg nach den Gesetzen für monomolekuläre Reaktionen berechnen. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich nach der bekannten für Reaktionsgeschwindigkeiten geltenden Formel (1) gut berechnen. Die Reaktionskonstante ist der Konzentration der angreifenden Lauge proportional. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Inkrustenauflösung durch Natronlauge ist bei 140° etwa 28 mal grösser als diejenige der Auflösung von Zellulose durch Natronlauge; bei 170° ist das Verhältnis auf 8,7 zu 1 gesunken. Bei 270° würden die beiden Processe ungefähr gleich schnell verlaufen. Die Reaktionskonstante nimmt sowohl für Inkrusten wie für Zellulose bei zunehmender Auflösung etwas ab.

Die Geschwindigkeit der Auflösung von Inkrusten ist etwas grösser in Sulfidlösung oder Sulfatlauge als in Natronlauge von äquivalenter Stärke, das Umgekehrte trifft in bedeutendem Grade für die Auflösung der Zellulose zu. Dieser Umstand erklärt dass man mit jenen Lösungsmitteln, besonders Sulfatlauge, ein besseres (kräftigeres) Produkt erhält als mit Natronlauge.

Tryckt den 21 juni 1924.

Uppsala 1924. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 11.

Über die Ursachen der Hämolyse.

Von

W. W. LEPESCHKIN.

Mitgeteilt am 14. Mai 1924 durch S. ARRHENIUS und H. G. SÖDERBAUM.

1. Einleitung.

Die Hämolyse ist bekanntlich so oft und viel untersucht, dass ich keine Absicht habe, in diesem kurzen Aufsatze eine vollkommene Übersicht der vorhandenen Literatur betreffend diese noch nicht erklärte Erscheinung zu geben. Meine Aufgabe ist nur die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf einige Tatsachen zu lenken, welche gestatten, die Hämolyse von einem, wie mir scheint, sehr wichtigen und vielfach vernachlässigten Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Man nimmt zur Zeit allgemein an, dass die roten Blutkörperchen, unabhängig davon, ob sie einen Zellkern besitzen oder nicht, lebende Zellen darstellen. Man kann also alle stofflichen Verhältnisse in den roten Blutkörperchen vom Standpunkte unserer Kenntnisse über den allgemeinen morphologischen und physikalisch-chemischen Bau der lebenden Zellen betrachten.

Alle lebenden Zellen besitzen ein Protoplasma, in welchem sich sehr oft mit wässeriger Lösung erfüllte Vakuolen und auch andere lebende und leblose Einschlüsse befinden. Das Protoplasma besteht hauptsächlich aus Proteiden, Lipoiden und Wasser. Besonders reichlich sind im Protoplasma Nukleoproteide vorhanden, die gewöhnlich in Wasser unlöslich, in Salzlösungen aber ziemlich leicht löslich sind.[1] Meiner Versuchen

[1] LILIENFELD, L. Zeitschr. f. physiol. Chemie *18*, 473 (1894). LEPESCHKIN, W. W. Berichte d. Deutsch. Botan. Gesellsch. *41*, 179 (1923).

zufolge, wo physikalische Methoden zur Erforschung des chemischen Baus des lebenden Protoplasmas angewandt waren, besteht die Grundmasse desselben aus Verbindungen von Eiweisskörpern und Lipoiden.[1] Diese Verbindungen sind in hohem Grade unbeständig und zersetzen sich nicht nur unter der Einwirkung verschiedener chemischen Reagentien, die einen ihrer Komponenten chemisch verändern, sondern auch unter mechanischen Einwirkungen.

Da die roten Blutkörperchen lebende Zellen sind, würde man kaum vermuten dürfen, dass sie nach einem anderen chemischen Bauplan gebaut sind als farblose Zellen. Man kann also voraussetzen, dass das Protoplasma der Blutkörperchen auch hauptsächlich aus Proteiden, Lipoiden und Wasser besteht. In der Tat besteht die Hauptmasse der roten Blutkörperchen bekanntlich aus Hämoglobin, Lipoiden und Wasser. In Übereinstimmung mit den oben angeführten Angaben muss man aber ausserdem voraussetzen, dass das Hämoglobin der Blutkörperchen nicht im Wasser, das das Protoplasma derselben durchtränkt, gelöst ist, wie man gewöhnlich annimmt, sondern mit Lipoiden des Protoplasmas verbunden ist. Die Verbindung von Hämoglobin und Lipoiden, welche Wasser in gelöster Form enthält, muss, wie diejenige von Proteiden und Lipoiden in farblosen Zellen, sehr unbeständig sein und sich nicht nur unter dem Einfluss verschiedener chemischen Reagentien, sondern auch unter demjenigen mechanischer Eingriffe zersetzen. Da aber diese Zersetzung Hämoglobin frei macht, so müssen wir den Eintritt der Hämolyse in allen Fällen erwarten, wo Hämoglobin oder Lipoide chemisch verändert werden oder die Blutkörperchen einer genügend starken mechanischen Behandlung unterworfen werden, vorausgesetzt, dass die Membran der Blutkörperchen die Exosmose von Hämoglobin nicht hemmt.

2. Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.

Als Versuchsmaterial für meine mikroskopischen Beobachtungen verwandte ich Blut vom Frosch, vom Pferde und

[1] Lepeschkin, W. W. Berichte d. Deutsch. Botan. Gesellsch. *28*, 91, 384 (1910); *29*, 181, 247 (1911); *30* (1912). Kolloidzeitschrift 1913. Biochem. Zeitschr. *142*, 20 (1923). The constancy of the living substance. Studies from the Plant phys. lab. Charles Univ. Prague 1923. Kolloidchemie des Protoplasmas. Springer. Berlin 1924.

vom Menschen; in den Versuchen aber, wo der zeitliche Verlauf der Hämolyse quantitativ verfolgt wurde, benutzte ich ausschliesslich Aufschwemmungen von Blutkörperchen vom Pferde in einer 0,95 % Kochsalzlösung, welche im weiteren »physiologische Salzlösung» genannt wird, oder in einer anderen Lösung, deren Zusammensetzung jedesmal angegeben wird. Das Pferdeblut wurde mir alle Tage von der Veterinärhochschule freundlichst zur Verfügung gestellt.

Die Blutkörperchen wurden abzentrifugiert und wenigstens 2 mal mit physiologischer Salzlösung gewaschen. Nach dem Absetzen der Blutkörperchen, wurde das Volumen derselben bestimmt und die Aufschwemmung für alle Versuche in der Weise verdünnt, dass ein Volumsteil der Blutkörperchen auf 99 Volumsteile der untersuchten Lösungen kam (»einprozentige Aufschwemmung»). Der Hämolysegrad, der in allen unten angeführten Tabellen durch »H» bezeichnet wird, wurde in % der vollständigen Hämolyse kolorimetrisch bestimmt, wozu eine besondere Scala konstruiert wurde, wie es bei anderen Arbeiten, die im Nobelinstitut ausgeführt wurden, üblich war. Alle Versuche, wo der Hämolysegrad bestimmt wurde, wurden bei konstanter Temperatur, die in den Tabellen durch »T» bezeichnet ist, ausgeführt. In solchen Versuchen wurden nach dem Zusatz der Reagentien, die gewöhnlich vorher in physiologischer Salzlösung gelöst waren, oder nach der Erreichung nötiger hoher Temperatur, wenn die Wirkung derselben untersucht wurde, von den zu untersuchenden Lösungen Proben entnommen und nach dem Abzentrifugieren der Blutkörperchen der Hämolysegrad bestimmt. Die Zeit, verflossen vom Zusatz der Reagentien bis zur Entname einer Probe, ist in allen Tabellen durch »Z» bezeichnet und überall in Minuten angegeben. In anderen Versuchen, wo der Hämolysegrad erst nach dem Absetzen der Blutkörperchen unter Einwirkung der Schwerkraft bestimmt wurde, ist die Zeit, verflossen vom Anfang des Versuchs, jedesmal speziell angegeben und gewöhnlich in Stunden ausgedrückt.

3. Die Bedeutung der Membran der Blutkörperchen für die Hämolyse.

Meine Versuche an Blutkörperchen vom Frosch und vom Menschen, deren Beschreibung in einer anderen Zeitschrift ge-

geben wird, zeigten, dass man, in Übereinstimmung mit HEIDENHAIN[1], WEIDENREICH[2], LÖHNER[3], KOEPPE[4], ALBRECHT[5] und Anderen, die Existenz einer festen und elastischen Hülle (Pellicula) der roten Blutkörperchen anerkennen muss. Eine andere Frage ist aber, ob diese Pellicula selektiv permeable Eigenschaften besitzt und für Hämoglobin vollkommen impermeabel ist.

Der Gedanke, dass die Hülle der roten Blutkörperchen eine semipermeable Membran darstellt, entstand zweifellos als Folge der Hypothese OVERTON's, der sich das Protoplasma aller lebenden Zellen durch eine Lipoidmembran bekleidet dachte. KOEPPE und ALBRECHT nahmen an, dass auch die roten Blutkörperchen eine solche Membran besitzen. Hohe Temperatur soll nach KOEPPE diese feste Membran zum Schmelzen bringen und infolgedessen Hämolyse verursachen.

Inzwischen zeigte es sich, dass die Hypothese OVERTON's in ihrer ursprünglichen Form nicht zutreffend ist, und dass man sogar die Hypothese betreffend die Existenz einer semipermeablen Membran an der Protoplasmaoberfläche verlassen muss.[6] Zugleich zeigte GROS[7], dass die Hämolyse nicht bei einer bestimmten Temperatur, die dem Schmelzpunkte der Lipoide entspricht, eintritt, wie KOEPPE meinte, sondern dass dieselbe nur sehr langsam und bei verschiedenen Temperaturen ungleich schnell stattfindet. Neuerdings berichtete ausserdem BERCZELLER[8], dass die roten Blutkörperchen sich mit Paraffinöl, Olivenöl und Zedernöl zerreiben lassen, ohne bei der nachherigen Behandlung mit physiologischer Kochsalzlösung eine Hämolyse zu zeigen. Nach dem genannten Autor soll die Oberfläche der roten Blutkörperchen mit Wasser gut benetzbar sein,

Man betrachtet zur Zeit öfters die Pellicula der Erhytrocyten als eine Membran, die nicht nur aus Lipoiden, sondern auch aus Eiweisskörpern besteht und die, ihren osmotischen Eigen-

[1] HEIDENHAIN. Plasma und Zelle. Bd II. S. 1064.

[2] WEIDENREICH. Arch. f. mikr. Anat. Bd *61* (1902), *66* (1905). Auch BONNET und MERKEL's Ergebnisse I, *13* (1904); II, *14* (1905).

[3] LÖHNER. Arch. f. mikrosk. Anat. *71*, 129 (1907).

[4] KOEPPE. Pflügers Arch. *107*, 86 (1905).

[5] ALBRECHT. Sitz. Ber. d. morphol.-phys. Gesellsch. München *19*, 16 (1905).

[6] Vgl. W. W. LEPESCHKIN. Kolloidchemie des Protoplasmas 1924.

[7] GROS. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. *57*, 73 (1907).

[8] BERCZELLER, L. Biochem. Zeitschr. *133*, 509 (1922).

schaften nach, den Niederschlagsmembranen sehr nahe steht. Die Semipermeabilität dieser Membran soll aber noch viel vollständiger sein als diejenige der Niederschlagsmembranen, indem molekulargelöste Substanzen durch dieselbe in die Zelle gar nicht eindringen sollen. Wenn aber diese Membran geschädigt wird, sollen die Substanzen mit kleineren Molekülen durch dieselbe eher hindurchgehen als diejenigen mit grösseren Molekülen und nur eine starke Schädigung der Membran soll zum Austritt des kolloidalgelösten Hämoglobins führen.

STEWART[1] zeigte aber, dass unter dem Einfluss von Hunde-Serum auf das Blut eines Kaninchens ein Austritt von Hämoglobin beobachtet wird, der von keiner Exosmose von Salzen aus den Blutkörperchen begleitet wird, während unter der Einwirkung von hypotonischen Zuckerlösungen eine Exosmose der Salze ohne einen Austritt des Hämoglobins beobachtet wird. Infolgedessen kam der genannte Verfasser zu dem Schlusse, dass Hämoglobin und Salze die Blutkörperchen isoliert verlassen können, so dass je nach den Umständen das erstere oder die letzteren, oder gleichzeitig alle beiden nach aussen diffundieren können.

Die einzig mögliche Erklärung der Versuchsresultate STEWART's ist die, dass die Hämolyse nicht durch eine Lockerung der Membran hervorgerufen wird, wie man gewöhnlich annimmt, und dass die Membran vielleicht überhaupt keine Bedeutung für die Hämolyse hat. In der Tat kann man zeigen, dass nicht nur eine Lockerung sondern sogar auch ein Verschwinden der Membran (Pellicula) der roten Blutkörperchen keine Hämolyse verursacht. Am leichtesten ist dieser Satz an Blutkörperchen von Amphibien zu beweisen.

Bringt man einen Tropfen von Froschblut in eine 3 %-ige Kochsalzlösung (oder 5 % KNO_3), so beobachtet man nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden (oder noch eher wenn die Salzlösung konzentrierter ist) eine Verflüssigung der Pellicula der roten Blutkörperchen.[2] Das Protoplasma derselben sammelt sich allmählich an den Randreifen in Tropfenform an, ohne sein Hämoglobin zu verlieren. In konzentrierteren Salzlösungen

---

[1] STEWART. Journ. of Physiol. *24*, 211—238 (1899); *26*, 470—496 (1901).

[2] Diese Erscheinung ist zuerst von MEVES beschrieben, der übrigens an der Anwesenheit einer Membran bei den roten Blutkörperchen zweifelte (MEVES, Anatom. Anzeig. *23* (1903), *24* (1904); Arch. f. mikr. Anat. und Entwickl.-gesch. *77*).

verflüssigt sich nicht nur die Pellicula, sondern auch der Randreifen der Blutkörperchen, und das Protoplasma derselben sammelt sich zu grossen vollkommen kugligen Tropfen an, die keine Spuren von Hämoglobin nach aussen abgeben. Keine Hämolyse wird auch nach dem Ersetzen der konzentrierten Salzlösung durch physiologische Lösung beobachtet.

Die Verflüssigung der Membran und des Randreifens der roten Blutkörperchen vom Frosch kann ebenfalls durch ein Erhitzen bis zu 48—51° C erzielt werden. Auch in diesem Falle behalten die Protoplasmatropfen ihr Hämoglobin, obwohl die Membran vollkommen schwindet und sich nach der Abkühlung nicht mehr zurückbildet.

Die Membran der roten Blutkörperchen der Säugetiere ist resistenter gegen Salzwirkung. Nur sehr konzentrierte Salzlösungen (12—18 %) wirken verflüssigend. Am leichtesten kann man die Verflüssigung der Membran durch Erhitzen bis zu 51—55° C hervorrufen, wobei die Blutkörperchen vollkommen kugelig werden und ihr Hämoglobin behalten. (Die bei 51° C kugelig gewordenen roten Blutkörperchen vom Pferde gaben in meinen Versuchen auch nach Verlauf von 50 Stunden keine Spur von Hämoglobin nach aussen ab). Wenn solche Blutkörperchen in physiologischer Lösung während 2 Tage bei 5° C belassen werden, nehmen sie wieder ihre normale Form an, so dass man die Entstehung einer neuen festen Membran an ihrer Oberfläche annehmen dürfte. Ein neues Erhitzen bis zu 51° C verflüssigt noch nicht diese neu entstandene Membran und erst ein Erhitzen bis zu 55° C verflüssigt dieselbe und veranlasst die Blutkörperchen wieder die kugelige Form anzunehmen, wobei keine Spur von Hämoglobin nach aussen heraustritt.

Das Mikroskopieren der bis zu 51—55° erhitzt gewesenen und abgekühlten kugeligen Erhythrozyten der Säugetiere und des Menschen vermag keine Membran aufzudecken. Besonders demonstrativ kann man das Verschwinden der Membran nach dem Erhitzen beim Mikroskopieren mit dem Paraboloidkondensor beobachten. Normale Blutkörperchen zeigen eine messbar dicke glänzende Schicht an ihrer Oberfläche. Nach dem Erhitzen (unabhängig davon ob die Blutkörperchen abgekühlt sind oder nicht) verblasst aber diese Schicht und die Umrisse der Blutkörperchen werden verschwommen und unklar.

Dass die Oberfläche der roten Blutkörperchen nach dem Erhitzen flüssig wird und nach der Abkühlung nicht erstarrt,

zeigt auch die Tatsache, dass das Schütteln solcher Blutkörperchen mit physiologischer Kochsalzlösung im Reagenzgläschen oder das Mischen und Pressen derselben unter dem Mikroskope mittelst des Deckgläschens zu einer Abtrennung kleiner Stückchen von den Blutkörperchen führt, die sofort eine kugelige Form annehmen.

Aus den angeführten Versuchen ersieht man, dass die Verflüssigung und das Verschwinden der Membran der roten Blutkörperchen noch keine Hämolyse verursacht. Dieselbe tritt aber sofort ein, wenn Hämoglobin durch irgend ein Hämolyticum frei gemacht wird. Es lässt sich ausserdem zeigen, dass die unversehrte Membran der Blutkörperchen nur einen geringen Einfluss auf das Heraustreten des Hämoglobins ausübt, wenn dasselbe durch Ammoniak oder Saponin frei gemacht wird.

Die Blutkörperchen von Pferden wurden in einer 0,9 %-igen Kochsalzlösung bis zu 51° C erhitzt, wodurch sie ihre Membran einbüssten, und nach der Abkühlung der Einwirkung von Ammoniak (0,004 norm) oder Saponin (0,002 %) ausgesetzt. Derselben Einwirkung wurden auch normale Blutkörperchen ausgesetzt. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben. T = 17° C (Die Bedeutung der Buchstaben vgl. S. 3).

Ammoniak $\frac{n}{0{,}004}$							Saponin $\frac{\%}{0{,}002}$				
	Z =	10	23	34	51	63		20	30	60	150
	H = (normale)	7	23	55	95	100		5	20	28	31
	H = (membranlose)	20	28	55	95	100		10	24	28	31

Es zeigte sich also, dass die Membran der Blutkörperchen den Austritt des Hämoglobins nur am Anfang des Versuches hindert, während nach Verlauf von 25—40 Minuten der Unterschied in dem Hämolysegrad bei den Blutkörperchen der beiden Arten verschwindet.

3. Hämolyse durch hypotonische Lösungen.

Setzt man einen ganz kleinen Wassertropfen an den Rand des Deckgläschens eines mikroskopischen Präparats von Froschblut, so beobachtet man, dass sich die Pellicula der roten Blutkörperchen allmählich verflüssigt und der Randreifen quillt. Bald

nimmt das Protoplasma an Volumen zu und strebt Kugelgestalt anzunehmen; es sammelt sich an den Zellkern, bleibt aber mit dem Randreifen durch plasmatische Stränge verbunden, weil es an einigen Stellen an denselben klebt. Zunächst behält es sein Hämoglobin, stirbt aber bald ab und gibt dasselbe nach aussen ab. Nach dem Verblassen behalten der Randreifen und das Protoplasma ihre Umrisse.

Wirkt Wasser schneller auf ein rotes Blutkörperchen vom Frosch ein, so verflüssigt sich nicht nur die Pellicula, sondern auch der Randreifen fast augenblicklich, und das Protoplasma nimmt Kugelform an. Bald stirbt aber dasselbe ab und die Hämolyse tritt ein. Der zurückbleibende so genannte Schatten des Blutkörperchens, der ebenfalls eine kugelige Form hat, besteht aus einem äusserst dünnen festen Häutchen und hat mit der ursprünglichen Membran (Pellicula) des Erythrocyten nichts zu tun. Dieses neu entstehende Häutchen ist wahrscheinlich ein Adsorptionshäutchen, das sich infolge der veränderten Oberflächenspannung bildet, weil das vorher mit Pellicula bekleidete Protoplasma in direkte Berührung mit Wasser kommt. Am besten kann man die Verflüssigung der Pellicula und die Bildung einer neuen Haut bei der Wasserwirkung auf die Blutkörperchen unter dem Mikroskope bei Dunkelfeldbeleuchtung (Paraboloidkondensor) verfolgen.

Wenn man eine kleine Blutmenge in eine grosse Menge destillierten Wassers beim fortwährenden Umrühren einträgt, so dass die Hämolyse eintritt, bevor sich das Adsorptionshäutchen bildet, so bleiben keine »Schatten» der Blutkörperchen zurück und es sammeln sich nur die Zellkerne am Gefässboden.

Bei einer mässig raschen Einwirkung von Wasser auf rote Blutkörperchen vom Menschen oder Pferde nehmen die Körperchen schnell an Volumen zu und verwandeln sich zu kugligen Tropfen, unabhängig davon, ob sie vorher die Form von Tellern, Glocken oder Stechäpfeln gehabt hatten. Die Beobachtung mit dem Paraboloidkondensor zeigt, das sich die Membran der Blutkörperchen verflüssigt. Sehr bald bildet sich aber ein Adsorptionshäutchen und bei weiterer Einwirkung von Wasser tritt Hämolyse ein, wobei kein Platzen der Membranen oder der Adsorptionshäutchen beobachtet wird.

Wirkt Wasser möglichst rasch auf rote Blutkörperchen von Menschen oder Pferden, so tritt die Hämolyse ein, bevor sich ein Adsorptionshäutchen statt der verschwundenen Pellicula

bildet, so dass nach der Hämolyse keine »Schatten» zurückbleiben und eine vollständige Auflösung der Blutkörperchen eintritt. Diese Tatsache war schon lange bekannt; man wusste aber nicht sie zu erklären.[1]

Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen, dass die Hämolyse durch Wasser, wenn angefangen, schnell vollendet wird. Aus makroskopischen Beobachtungen ist dagegen bekannt, dass die Hämolyse je nach der Stärke der Verdünnung der Salzlösung stärker oder schwächer sein kann, sodass man an einen partiellen Austritt von Hämoglobin denken könnte. In Wirklichkeit kommt aber ein solcher partieller Austritt nicht vor. Schon NOLF[2] zeigte, dass diese scheinbare partielle Hämolyse einer individuellen Verschiedenheit der Resistenz einzelner Blutkörperchen zugeschrieben werden muss. Es ist freilich nicht unmöglich, dass ein kleiner Teil des Hämoglobins das Blutkörperchen verlassen könnte, dieser partielle Austritt kann aber begreiflicherweise unter dem Mikroskope nicht bemerkt werden. Wenn aber ein so grosser Teil des Hämoglobins heraustritt, dass das Blutkörperchen zu verblassen beginnt, so schreitet die Verblassung weiter, bis vollständige Hämolyse in kurzer Zeit eintritt.

Andererseits können die Blutkörperchen, welche während der ersten 2—3 Stunden nach der Einwirkung einer hypotonischen Lösung keine Hämolyse zeigen, nach Verlauf von mehreren Stunden doch zu Grunde gehen. Die Hämolyse erreicht zunächst sehr schnell einen grössten Wert, bleibt aber alsdann konstant, um erst nach 6—15 Stunden sich wieder zu vergrössern, wie es aus dem folgenden Versuche zu ersehen ist. T = 18,5° C.

Z = 10	35	65	120	360	420	1 000
0,60 % NaCl	H = 20	23	23	23	23	23	60
0,58 % »	H = 55	60	70	70	80	80	100

Die Zunahme des Hämolysegrades nach mehreren Stunden beweist nochmals, dass die Membran der Blutkörperchen für die Hämolyse keine Bedeutung hat. Das osmotische Gleichgewicht und die maximale »Membrandehnung» wird ja schon in der ersten Stunde der Hämolyse erreicht. Wenn also die Hämolyse

[1] NOLF. Referat »Hämolyse» in Dictionnaire de Physiologie (par Ch. Richet) Paris. 1908. S. 402.

[2] NOLF. Ann. d. l' Instit. Pasteur. 1900 und das zitierte Referat S. 402.

durch die infolge der Dehnung stattfindende Erweiterung der Membranporen oder ganz einfach durch das Platzen der Membran verursacht wäre, so würde sich die Hämolyse im weiteren nicht vergrössern. Die Vergrösserung derselben nach mehreren Stunden ist aber von Standpunkt des oben entwickelten Schemas des chemischen Erythrocytenbaus aus vollkommen begreiflich, weil die hypothetische unbeständige Verbindung des Hämoglobins mit Lipoiden, einmal gelockert, auch im weiteren sich zu zersetzen fortsetzt.

Es ist klar, dass die Ursache dieser Hämolyse in der Aufsaugung von Wasser in die Blutkörperchen liegt, weil hämolytische Konzentrationen verschiedener Stoffe isosmotisch sind. Wasser kann aber entweder chemisch oder mechanisch wirken. Dass es nicht chemisch wirkt, folgt aus den unten angeführten Beobachtungen über die Einwirkung der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Hämolyse.

Neuerdings untersuchte JARISCH[1] die Hämolyse durch hypotonische Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und kam zu dem Schlusse, dass die Resistenz der roten Blutkörperchen von 0° an mit steigender Temperatur zunimmt. Der genannte Autor scheint aber diese Wirkung der Temperatur nicht einer entsprechenden Änderung der Einwirkung von Wasser auf die Blutkörperchen zuzuschreiben. Wenigstens gibt der Autor an, dass Blutkörperchen, die der Einwirkung einer hypotonischen Lösung bei 45° C unterworfen waren und keine Hämolyse zeigten, nach der Abkühlung auf 0° dieselbe aufwiesen.

Meine Versuche zeigten dagegen auf das deutlichste, dass niedrige Temperatur gerade die Wirkung der Wasseraufsaugung durch Blutkörperchen beeinflusst. Aus der folgenden Zusammenstellung ist zunächst der Verlauf der Hämolyse bei verschiedenen Temperaturen zu ersehen.

T	NaCl in %	Z =	10	35	65	120	260	1 000
45°,9 C	0,60	H =	0	0	0	2	10	15
	0,58		35	50	60	70	90	100
37°,1 C	0,60		7	7	7	7	8	18
	0,56		26	26	30	30	30	50
18°,5 C	0,60		20	23	23	23	23	60
	0,58		55	60	70	70	80	100
5°,5 C	0,60		80	90	90	90	90	100
	0,58		100					

[1] JARISCH, A. Pflüg. Arch. f. d. ges. Physiol. *192*. 255 (1921)

Dass niedrige Temperaturen nur deshalb die Hämolyse durch hypotonische Lösungen begünstigen, weil sie die Wirkung von Wasser auf Blutkörperchen entsprechend ändern, folgt aus dem folgenden Versuche.

Eine Portion der Aufschwemmung der Blutkörperchen in physiologischer Lösung und das gleiche Volumen einer 0,3 %-igen Kochsalzlösung wurden in einen Wassertermostaten von 37° C gebracht, eine andere Portion der Aufschwemmung und das gleiche Volumen der Salzlösung wurden auf 0° abgekühlt. Nach Verlauf von einer Stunde wurden die beiden Portionen der Aufschwemmung mit den Salzlösungen gleicher Temperatur vermischt und die Mischung von der Temperatur 37° C in Schnee, diejenige, die bei 0° gewesen war, in den Termostaten von 37° C gebracht. Nach Verlauf von einer Stunde wurden die beiden Mischungen zentrifugiert. Die erste Mischung hatte H = 10, die zweite Mischung hatte H = 100.

Die Einwirkung der Temperatur lässt also keinen Zweifel darüber, dass die Aufsaugung von Wasser durch Blutkörperchen auf dieselben nur einen rein mechanischen Einfluss ausübt. Um diesen Einfluss zu verstehen, muss man sich an die entsprechende Erscheinung bei farblosen Zellen erinnern. So bewirkt z. B. die so genannte Deplasmolyse der Pflanzenzellen, d. h. die Aufsaugung von Wasser durch dieselben, öfters das Absterben der Zellen, welches von einer Zersetzung der Verbindung von Proteiden mit Lipoiden begleitet wird. Die Wirkung der Deplasmolyse ist rein mechanisch, indem dieselbe eine Mischung des Protoplasmas und eine gegenseitige Reibung der Moleküle und kolloidalen Teilchen desselben hervorruft, welche die Zersetzung der erwähnten Verbindung bewirkt.[1] Ähnlich ist auch offenbar die Wirkung der Wasseraufsaugung auf die Blutkörperchen. Da aber die innere Reibung der Flüssigkeiten bekanntlich bei der Temperaturerniedrigung zunimmt, wie auch die Zähigkeit des Protoplasmas, so ist die Wasseraufsaugung bei niedriger Temperatur mit einer grösseren gegenseitigen Reibung der Moleküle und Teilchen verbunden und deshalb bewirkt sie eine grössere Zersetzung der hypothetischen Verbindung von Hämoglobin mit Lipoiden.

Andererseits rufen untereinander isosmotische hypotonische Lösungen verschiedener in das Protoplasma der Blutkörperchen nicht oder schlecht eindringender Substanzen offenbar eine gleich

[1] W. W. Lepeschkin. Ber. d. Deutsch. Bot. Gesellsch. *28*, 91, 384 (1910).

grosse Aufsaugung von Wasser und eine gleich grosse Reibung der Molekule und Teilchen hervor, d. h. sie üben eine gleiche mechanische Wirkung auf das Protoplasma der roten Blutkörperchen aus. Da aber die Zersetzung der Verbindung des Hämoglobins mit Lipoiden erst bei einer bestimmten Stärke der mechanischen Wirkung eintritt, so tritt auch die Hämolyse erst bei einer bestimmten hypotonischen Konzentration hervor.

Meine Untersuchungen am Protoplasma von Spirogyra zeigten[1], dass eine mechanische Wirkung, die noch nicht imstande ist, eine schnelle Zersetzung der Verbindung der Eiweisskörper und Lipoide hervorzurufen, diese Verbindung locker macht, sodass das Protoplasma viel empfindlicher gegen mechanische und chemische Eingriffe wird. Wenn aber die mechanische Wirkung stark genug gewesen ist, so kann die Zersetzung der hypothetischen Verbindung nach einigen bis mehreren Stunden auch ohne einer anderen Einwirkung von selbst eintreten. In Übereinstimmung damit gehen die Blutkörperchen, die sofort nach der Einwirkung der hypotonischen Lösung noch keine Hämolyse zeigen, nach Verlauf von mehreren Stunden zu Grunde und weisen Hämolyse auf.

Da die gegenseitige Reibung der Moleküle, die die Grundmasse des lebenden Protoplasmas bilden, die Zersetzung der hypothetischen Verbindung von Hämoglobin und Lipoiden bedingt, so ist es zu erwarten, dass die Geschwindigkeit, mit der eine mechanische Wirkung ausgeführt wird, nicht ohne Bedeutung für diese Zersetzung sein wird. In der Tat zeigten meine Versuche, dass ein schneller Zusatz der hypotonischen Lösung zur Aufschwemmung der Blutkörperchen in physiologischer Lösung schädlicher als ein langsamer Zusatz ist, wie dies aus dem folgenden Versuche zu ersehen ist, wo die hypotonische Lösung (0,21 % Kochsalz) tropfenweise, während 5, 10, 15, 20, 40 und 100 Minuten und aufeinmal, zum gleichen Volumen der Aufschwemmung zugesetzt wurde. Der Hämolysegrad wurde nach dem selbständigen Absetzen der Blutkörperchen (nach 16 Stunden, bei 5—6° C) bestimmt.

Zusatzdauer in Minuten	0	5	10	15	20	40	100
T = 18° C; H =	90	60	18	10	7	5	3

[1] W. W. Lepeschkin. The constancy of the living substance. Studies from the Laboratory of Plant Physiol. of Charles University. Prague 1923.

Meine Versuche an Spirogyra zeigten, dass auch schwache mechanische Eingriffe, die nacheinander folgen, auf das Protoplasma eine merkliche schädliche Wirkung ausüben, wenn sie eine bestimmte Stärke erreichen. Wir können also erwarten, dass bei Verwendung schwächerer hypotonischer Lösungen der Unterschied zwischen einem schnellen und langsamen Zusatz derselben zur Aufschwemmung der Blutkörperchen nicht so bedeutend und sogar unmerkbar sein wird. In der Tat zeigten meine Versuche, dass je schwächer die Konzentration der hypotonischen Lösung ist, desto kleiner der Unterschied zwischen den Hämolysegraden ist, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist. C bedeutet die Endkonzentration von NaCl in %.

Zusatzdauer in Minuten		0	5	10	15	20	40	100
T = 18°; C =	0,57 H =	100	90	80	75	50	50	50
	0,56 H =	100	90	90	90	85	75	60
	0,55 H =	100	90	90	90	90	90	80

Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn ich hypotonische Lösungen verschiedener Konzentration schnell und tropfenweise während 15 Minuten zusetzte und den Hämolysegrad nicht nach Absetzen der Blutkörperchen, sondern 4 1/2 Stunden nach dem Zusatz der Lösungen bestimmte. T = 18° C. C ist die Endkonzentration von NaCl in %.

C =	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57	0,55	0,54
Schnell: H =	0	8	20	50	75	80	100
Langsam: H =	0	0	3	8	15	35	90

Wenn somit die Wirkung hypotonischer Lösungen auf Blutkörperchen rein mechanisch ist, so können wir erwarten, dass auch andere mechanische Eingriffe, wenn dieselben stark genug sind, die Hämolyse hervorrufen oder wenigstens begünstigen.

In der Tat ist es bekannt, dass das Verreiben der Blutkörperchen mit Sand in physiologischer Lösung oder das Gefrieren der Aufschwemmung derselben eine vollständige Hämolyse verursacht. Meine Versuche zeigten ausserdem, dass mildere mechanische Eingriffe die Hämolyse begünstigen. So war nach Verlauf von drei Tagen, in einer Aufschwemmung von Blutkörperchen in physiologischer Lösung bei 18° C, H = 50, während

H = 100 war, wenn die Aufschwemmung vorher 10 Minuten geschüttelt worden war. In einem anderen Versuche, wo Blutkörperchen in einer 0,59 %-iger Lösung von NaCl suspendiert waren, war nach Verlauf von 10 Stunden H = 55, während dieselbe Aufschwemmung der Blutkörperchen, wenn sie vorher 10 Minuten geschüttelt worden war, H = 80 zeigte. Das Zentrifugieren der Blutkörperchen begünstigte die Hämolyse ebenfalls.

4. Hämolyse durch hypertonische Lösungen.

Bekanntlich wird Hämolyse auch durch sehr konzentrierte Lösungen verursacht. So trat die Hämolyse, in Versuchen von NOLF, erst beim Gehalt von ungefähr 2 Mol Natriumchlorid im Liter der Aufschwemmung der Blutkörperchen ein.[1]

Die Permeabilität des Protoplasmas für gelöste Stoffe ist bekanntlich eine veränderliche Grösse und kann durch verschiedene Einwirkungen chemischer und physikalischer Natur geändert werden. Auch mechanische Wirkungen können diese Permeabilität verändern. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass unter der raschen mechanischen Einwirkung des osmotischen Drucks stark konzentrierter Salzlösungen die Permeabilität des Protoplasmas der Blutkörperchen für Salze zunimmt, sodass NaCl in dasselbe eindringt und nach dem Übertragen der Blutkörperchen in physiologische Lösung, dieselben aufgeblasen werden und Hämolyse zeigen.

Dass nur die mechanische Wirkung des osmotischen Drucks das Eindringen des Kochsalzes ins Protoplasma der Blutkörperchen ermöglicht, folgt daraus, dass konzentrierte Lösungen dieses Salzes durch mit ihnen isosmotischen Zuckerlösungen, die das Salz enthalten, ersetzt werden können, wie aus dem folgenden Versuche zu ersehen ist.

Die abzentrifugierten Blutkörperchen wurden mit hypertonischen Lösungen von NaCl und Zucker verschiedener Konzentration gemischt. Nach Verlauf von 5 Minuten wurden die Blutkörperchen wieder abzentrifugiert und mit physiologischer Kochsalzlösung gemischt. Nach 2 Stunden wurde der Hämolysegrad bestimmt (T = 18° C). C ist die Konzentration der verwandten hypertonischen Lösungen (in Proz.).

[1] NOLF. Referat in »Dictionaire de Physiologie» (par Richet, 1908), p. 415.

C; NaCl:	18	12	6	5	4	3	Zucker: 47	Zucker: 37 + NaCl: 0.9
H =	100	100	100	50	40	0	0	20

Wenn somit die Hämolyse durch hypertonische Lösungen hauptsächlich einem Eindringen der Salze ins Protoplasma der Blutkörperchen zugeschrieben werden muss, kann die mechanische Wirkung des starken osmotischen Drucks offenbar auch direkt die Hämolyse begünstigen. Diese begünstigende Wirkung kommt in der Tat zum Vorschein, wenn sich die mechanische Wirkung des Drucks wiederholt und mit der mechanischen Wirkung des Zentrifugierens addiert, wie es aus dem folgenden Versuche zu ersehen ist.

Eine Portion der abzentrifugierten Blutkörperchen wurde mit einer 8 %-igen Zuckerlösung gemischt; eine andere Portion wurde mit einer 40 %-igen Zuckerlösung gemischt, aber bald wieder abzentrifugiert und mit einer 8 %-igen Zuckerlösung gemischt. Eine dritte Portion wurde viermal nacheinander mit 8 %-igen Zuckerlösung gemischt, abzentrifugiert, dann mit einer 40 %-igen Zuckerlösung gemischt, abzentrifugiert und wieder mit einen 8 %-igen Zuckerlösung gemischt. Nach Verlauf von 10 Stunden ($T = 5°$ C) war in der ersten Portion $H = 0$, in der zweiten Portion $H = 70$, in der dritten Portion $H = 100$.

Wie es auch zu erwarten war, verstärkt niedrige Temperatur die schädliche Wirkung hypertonischer Lösungen und des Zentrifugierens, so dass das Letztere bei 0° am schädlichsten einwirkt.

5. Hämolyse durch hohe Temperatur.

Früher wurde erwähnt, dass die Untersuchungen von GROS eine ungleiche Geschwindigkeit der Hämolyse bei verschiedenen hohen Temperaturen feststellten. Der Temperaturkoeffizient der Hämolyse ist, nach GROS, in ARRHENIUS'scher Bezeichnung $\mu = 63\,700$. Nach ARRHENIUS ist dieser Koeffizient $\mu = 64\,200$.[1]

Bringt man die abzentrifugierten Blutkörperchen in eine siedende physiologische Kochsalzlösung oder erhitzt man ein mikroskopisches Präparat der Blutkörperchen mit einer Gasflamme, so findet keine Hämolyse statt, sondern die Blutkörper-

[1] ARRHENIUS. Medd. fr. K. Vet. Ak. Nobelinst. Bd. 1. N:o 13, S. 37 (1909).

chen werden fixiert, d. h. Hämoglobin koaguliert in ihrem Inneren. Diese so genannte Hitzekoagulation von Hämoglobin besteht aus zwei Prozessen: aus 1) der Denaturation, die eine schwache Hydrolyse darstellt, und 2) der Koagulation des entstehenden Produkts durch Salze.[1] Bei Anwesenheit einer genügenden Salzmenge in der Lösung verläuft der zweite Prozess unvergleichlich viel schneller, als der erste, so dass die Geschwindigkeit der Hitzekoagulation gewöhnlich derjenigen der Denaturation gleich ist, deren Temperaturkoeffizient, im Vergleich zu denjenigen anderer chemischen Reaktionen, ausserordentlich gross ist.

Da die oben erwähnte hypothetische Verbindung des Hämoglobins mit Lipoiden, welche die Grundmasse des Protoplasmas der Blutkörperchen bildet, sehr unbeständig ist und schon durch schwache chemische Einwirkungen zersetzt wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass gerade eine schwache Denaturation des Hämoglobins die Hämolyse durch hohe Temperatur verursacht. Diese Voraussetzung ist leicht zu prüfen, weil meine Versuche zeigten, dass der Temperaturkoeffizient der Denaturation bei verschiedenen Eiweissarten variiert. Dementsprechend muss der Temperaturkoeffizient der Hämolyse durch hohe Temperatur demjenigen der Denaturation des Hämoglobins gleich sein, wenn die erstere durch die letztere verursacht wird.

Nach CHICK und MARTIN[2] ist die Geschwindigkeit der Denaturation des Hämoglobins bei 60° $K = 0{,}0093$ und bei 67,6° $K = 0{,}074$. Der Temperaturkoeffizient ist also $\mu = 61800$. In meinen Versuchen habe ich, je nachdem ich den einen oder anderen Hämolysegrad zum Vergleich der Geschwindigkeit der Hämolyse bei verschiedenen Temperaturen auswählte, die folgenden Werte des Temperaturkoeffizienten der Hämolyse durch hohe Temperatur erhalten: $\mu = 62\,000$, 59 500, 61 100 und 63 500. Der kleine Unterschied zwischen den Temperaturkoeffizienten kann man teilweise auf Versuchsfehler, teilweise auf kleine Variationen der Hämoglobine verschiedener Tiere zurückführen. Im grossen und ganzen müssen wir aber schliessen, dass der Temperaturkoeffizient der Hämolyse demjenigen der Denaturation von Hämoglobin gleich ist. Dementsprechend ist es höchst wahrscheinlich, dass die letztere die Hämolyse verursacht. Dieser

[1] CHICK, H. and MARTIN, C. Journ. of Physiol. *43*, 4—21; *45*, 61—272 (1912/13). LILIENTHAL, W. Biochem. Journ. 1922. Kolloidzeitschrift *31*, 342 (1922), *32*, 168 (1923).

[2] CHICK, H. and MARTIN, C. Journ. of Physiol., *40*, 409 (1910).

Schluss wird dadurch bestätigt, dass die Substanzen, welche die Denaturation der Eiweisskörper beschleunigen, auch die Geschwindigkeit der Hämolyse durch hohe Temperatur vergrössern, die Substanzen dagegen, welche die Denaturation unbeeinflusst lassen, auch keine Beschleunigung der Hämolyse durch hohe Temperatur hervorrufen, wenn sie in Konzentrationen anwesend sind, die noch nicht genügen, um eine Hämolyse bei Zimmertemperatur hervorzurufen.

Von den Substanzen, die die Denaturation beschleunigen, sind vor allem Säuren zu nennen, welche durch ihre Wasserstoffionen die Hydrolysegeschwindigkeit vergrössern. Meine Versuche zeigten, dass Säuren die Hämolyse durch hohe Temperatur in den Konzentrationen beschleunigen, welche noch keine Hämolyse bei niedrigen Temperaturen hervorrufen. Einen merklichen Einfluss auf die Hämolysegeschwindigkeit übt sogar die Kohlensäure aus, die gewöhnlich in Leitungswasser anwesend ist. Auch Rohrzucker, der als eine sehr schwache Säure betrachtet werden kann, beschleunigt die Hämolyse etwas. Die gemeinsame Wirkung von Leitungswasser (pH = 6.8) und Zucker beschleunigt aber dieselbe auf das doppelte, wie es aus den folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

T = 55° C	Z = 5	15	25	35	50	60	70
0,9 % NaCl in aqua destillata	H = 3	4	10	25	35	80	100
0,9 % NaCl in Leitungswasser	H = 3	7	35	70	95	100	
8 % Zucker in aqua destillata	H = 3	10	40	70	90	100	
8 % Zucker in Leitungswasser	H = 4	30	90	100			

Meine Versuche[1] zeigten, dass die Denaturation von Eiweisskörpern durch Alkohol, Aether, Chloroform und Sublimat sehr stark beschleunigt wird. Ähnliche Wirkung üben diese Substanzen auf die Hämolyse durch hohe Temperatur, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

T = 55° C	Z = 5	15	25	35	45	55	60	65
0,9 % NaCl	H = 0	5	12	22	35	85	95	100
+ 1 % Alkohol	H = 2	10	100					
+ 0,2 % Chloroform	H = 0	20	100					
+ 0,0001 % $HgCl_2$	H = 0	30	80	100				
+ 0,1 % Aether	H = 0	10	50	90	100			

[1] W. LEPESCHKIN. Kolloidzeitschr. *32*, 42 und 100 (1923).

Nach Untersuchungen von CHICK und MARTIN und von mir verlangsamen sehr kleine Konzentrationen von freien Alkalien die Denaturation, während ihre stärkere Konzentrationen dieselbe beschleunigen, weil sie mit Eiweisskörpern Verbindungen bilden, die leichter denaturiert werden. Da das Protoplasma der Blutkörperchen alkalisch reagiert (Bewegung nach der Anode bei der Kataphorese), so können wir erwarten, dass freie Alkalien, auch in kleiner Konzentration, die Denaturation des Hämoglobins merklich beschleunigen werden. In der Tat zeigten meine Versuche, dass sehr kleine Konzentrationen von Alkalien, die noch keine Hämolyse bei Zimmertemperatur hervorrufen, diese bei hohen Temperaturen beschleunigen. In Übereinstimmung damit liegt, nach HAFFNER[1], das Maximum der Resistenz der Blutkörperchen gegen hohe Temperatur im Neutralpunkt.

Saponin gehört bekanntlich zu den stark hämolytisch wirkenden Substanzen, beeinflusst aber nich die Denaturationsgeschwindigkeit. Dementsprechend lässt es auch die Geschwindigkeit der Hämolyse durch hohe Temperutur unbeeinflusst, vorausgesetzt, dass es in Konzentrationen anwesend ist, welche nicht genügen, um eine Hämolyse bei niedrigen Temperaturen hervorzurufen, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

T = 55°	Z =	10	20	30	40	50	60
Ohne Saponin	H =	8	22	32	40	80	100
0,0005 % Saponin	H =	8	20	30	40	80	100

Da die Hämolyse durch hohe Temperatur infolge einer Zersetzung der hypothetischen Verbindung von Hämoglobin mit Lipoiden stattfindet, die bei einer bestimmten Grösse der Denaturation des Hämoglobins eintritt, so können wir erwarten, dass mechanische Einwirkungen, die eine Lockerung der erwähnten Verbindung verursachen (vgl. S. 11—15), auch die Zersetzung derselben bei hohen Temperaturen begünstigen werden. In der Tat zeigten meine Versuche, dass das Schütteln der Aufschwemmung der Blutkörperchen, das Zentrifugieren und die Behandlung derselben mit hypotonischen Lösungen eine Beschleunigung der Hämolyse durch hohe Temperatur hervorruft, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

[1] HAFFNER, F. Pflüg. arch. f. gesamte Physiol. *179*, 140—143 (1920).

$T = 55°$	Z =	10	20	30	40	50	60
Keine mechanische Wirkung . . .	H =	5	15	35	60	90	100
Vorher 10 Min. geschüttelt	H =	10	25	45	90	100	
Vorher 2 Mal zentrifugiert	H =	10	20	50	100		
0,67 % NaCl	H =	10	25	50	100		

6. Hämolyse durch freie Alkalien und Säuren.

Die Hämolyse durch freie Alkalien ist besonders eingehend von ARRHENIUS und MADSEN untersucht, welche zu dem Schlusse kamen, dass diese Hämolyse als eine monomolekulare Reaktion verläuft.[1] Ausserdem zeigten MADSEN, WALBUM und NOGUCHI, dass der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion $\mu = 26\,760^2$ ist. Nach ARRHENIUS und MADSEN werden die wirkenden Basen in äquimolekularen Mengen durch Blutkörperchen absorbiert, und die Hämolyse fängt erst dann an, wenn in denselben eine bestimmte Menge Base angehäuft ist.

Die zitierten Angaben machen die Voraussetzung sehr wahrscheinlich, dass die Hämolyse durch freie Alkalien infolge einer chemischen Veränderung des Hämoglobins durch dieselben eintritt, welche die Zersetzung der hypothetischen Verbindung dieser Substanz mit Lipoiden bewirkt (Alkalien bilden mit Hämoglobin, wie mit anderen Eiweisskörpern, Alkalieiweiss, Alkalialbuminat). Diese Voraussetzung erklärt auch den monomolekularen Verlauf der Hämolyse, obwohl die Reaktion zwischen Hämoglobin und Alkalien bimolekular ist. Die Zersetzung der Verbindung von Hämoglobin mit Lipoiden ist offenbar eine monomolekulare Reaktion, welche eintritt, wenn die chemische Veränderung des Hämoglobins genügend ist.

Was nun die Wirkung der Säuren anbelangt, so werden dieselben, nach ARRHENIUS in Blutkörperchen sehr stark angehäuft.[3] Andererseits wirken, nach demselben Autor, Säuren in grösseren Konzentrationen anders, als in kleineren. Während die ersteren die Eiweissbestandteile der Blutkörperchen koagulieren und daher den Austritt des Hämoglobins verhindern, sollen dagegen die kleineren Konzentrationen stärker hämolytisch

[1] ARRHENIUS und MADSEN. Zeitschr. f. phys. Chemie *44*, 7—62 (1903).

[2] MADSEN. Zeitschr. f. Hygiene 32 (1899). MADSEN, WALBUM, NOGUCHI. Acad. roy. d. sc. et lettres de Danemark. 1904.

[3] ARRHENIUS. Meddelanden fr. K. Vet. Ak. Nobelinst. Bd I. N:o 10. S. 14 (1909).

wirken. Ausserdem betont ARRHENIUS, dass die Farbe des Hämoglobins durch grössere Säurekonzentrationen geändert wird (sie wird braun). Diese Farbenänderung hängt von der Bildung des so genannten Metahämoglobins ab.

Meine Versuche zeigten, dass Säuren durch Blutkörperchen rasch aufgenommen werden, und dass sich der Hämolysegrad, der einer bestimmten Säurekonzentration entspricht, während kurzer Zeit einstellt, um im weiteren unverändert zu bleiben. Man bekommt also den Eindruck, dass Säure sich mit Eiweissbestandteilen der Blutkörperchen je nach der Konzentration in kleinerer oder grösserer Menge verbindet und die entsprechende Menge von Hämoglobin frei macht. Da Hämoglobin auch in diesem Falle hauptsächlich bei einer vollständigen Hämolyse einer Anzahl der Blutkörperchen entsteht, so sind offenbar die hämolysierten Blutkörperchen die empfindlichsten d. h. ihre Verbindung des Hämoglobins mit Lipoiden ist am wenigsten beständig.

Die Säuren wirken auf Blutkörperchen nicht ausschliesslich durch Wasserstoffionen, sondern auch durch ihre Moleküle, weil sie mit Hämoglobin in äquivalenten Verhältnissen reagieren. Obwohl Essigsäure in gleicher molekularen Konzentration einen kleineren Hämolysegrad, als Salzsäure, hervorruft, entspricht derselbe nicht der elektrolytischen Dissoziation der Säuren, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist, wo auch die verlangsamende Wirkung grösserer Konzentrationen von Salzsäure demonstriert wird. In der Zusammenstellung bedeutet C die Säurekonzentration in Gramm-Mol pro Liter physiologischer Salzlösung und F die Farbe des herausgetretenen Hämoglobins. T = 18° C.

HCl, C	Z =	5	20	35	120	1000	. .	F.
0,0 0 8	H =	7	10	10	10	10	. . .	Rot
0,0010	H =	21	30	30	30	30	. . .	Rot
0,0012	H =	32	65	65	65	65	. . .	Rot
0,0017	H =	23	95	100	. . . . .			Rot
0,0025	H =	2	60	100	. . . . .			Rotbraun
0,0030	H =	2	95	100	. . . . .			Braun
0,0100	H =	80	100	. . . . .				Braun
$C_2H_4O_2$, C	Z =	5	30	40	50	100	1000	F.
0,0010	H =	1	2	4	4	4	4	Rot
0,0017	H =	11	38	45	45	45	45	Rot
0,0036	H =	40	95	100	. . . . .			Rot
0,0100	H =	80	100	. . . . .				Rot

Zum Schluss soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Verfärbung des Hämoglobins wahrscheinlich durch Wasserstoffionen beschleunigt wird, weil dasselbe in der wenig dissoziierten Essigsäure rot bleibt, während es in Salzsäure bei gleichen molekularen Konzentrationen braun wird. Da die Verfärbung bei der Hitzehämolyse auch ohne Zusatz von Säuren beobachtet wird[1], so lässt sich vermuten, dass die Bildung von Metahämoglobin als Folge einer sehr schwachen Hydrolyse zustande kommt.

7. Hämolyse durch Schwermetallsalze.

Es ist lange bekannt, dass Sublimat nur in sehr kleinen Konzentrationen auf die Blutkörperchen hämolytisch wirkt, während stärkere Konzentrationen desselben die Blutkörperchen fixieren. Grössere Konzentrationen von Sublimat rufen auch die Bildung eines Niederschlags in Hämoglobinlösungen hervor, welcher offenbar eine chemische Verbindung beider Körper darstellt.

Betrachten wir die mit Sublimat fixierten Blutkörperchen unter dem Mikroskope, so finden wir, dass sie ihre Form und rote Farbe behalten. Die Blutkörperchen lassen sich durch Drücken mittelst des Deckgläschens in Stücke unregelmässiger Form zerkleinern, so dass das Protoplasma derselben nach Fixation sicher fest ist. Die fixierten Blutkörperchen, wie auch der Hämoglobinniederschlag, geben ihr Hämoglobin an grosse Wassermengen nur langsam ab, während sie in verdünnten Säuren, Ammoniak und Saponinlösungen gelöst werden. Auch Schwefelwasserstoff ruft die Hämoglobinabgabe der beiden hervor. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die fixierende Wirkung grösser Sublimatkonzentrationen auf der Bildung einer Verbindung von Hämoglobin und Sublimat in den Zellen beruht. Wie könnte man aber die Hämolyse durch kleinere Sublimatkonzentrationen erklären?

Neuerdings kam MENEGHETTI[2] zu dem Schlusse, dass Schwermetalle zunächst eine reversible Koagulation, Hämolyse, und dann eine irreversible Koagulation in den Blutkörperchen

---

[1] ARRHENIUS. Medd. fr. K. Vetensk. Ak. Nobelinst. Bd 1. N:o 13. S. 37 (1909).

[2] MENEGHETTI, E. Biochem. Zeitschr. *133*, 38 (1922).

hervorrufen. Meine Versuche zeigten, dass Sublimat auch in sehr kleinen Konzentrationen mit Eiweisskörpern reagiert, und dass die dabei entstehenden Verbindungen viel leichter bei hohen Temperaturen denaturiert werden, als native Eiweisskörper. In Übereinstimmung damit genügt, wie wir wissen, 0,000007 Mol Sublimat im Liter um die Hämolyse durch hohe Temperatur auf das doppelte zu beschleunigen (vgl. S. 17). Andererseits zeigten die Untersuchungen von ARRHENIUS[1], dass Sublimat und Silbernitrat während der Hämolyse von Blutkörperchen stark gespeichert werden, so dass eine chemische Bindung von den Schwermetallen durch Hämoglobin während der Hämolyse sehr wahrscheinlich ist. Jede chemische Veränderung des Hämoglobins muss aber zur Zersetzung der Verbindung desselben mit Lipoiden und also auch zur Hämolyse führen.

8. Hämolyse durch Nichtelektrolyte.

Von den Nichtelektrolyten ist bekanntlich Saponin besonders wirksam. Nach ARRHENIUS[2], wird diese Substanz von Blutkörperchen während der Hämolyse so stark gespeichert, dass man nur an eine chemische Bindung derselben durch Bestandteile der Blutkörperchen denken kann. Von diesen Bestandteilen reagieren bekanntlich Lecithin und Cholesterin mit Saponin chemisch[3], so dass die Zersetzung der hypothetischen Lipoidverbindung des Hämoglobins unter dem Einfluss von Saponin sehr wahrscheinlich ist. Meine Versuche zeigten, dass, wie es auch zu erwarten war, Saponin von den Blutkörperchen viel langsamer, als Säure, aufgenommen wird, und dass der Hämolysegrad, der einer bestimmten Saponinkonzentration entspricht, sich oft nur nach mehreren Stunden einstellt. Durch Temperatur wird die Hämolyse, hervorgerufen durch Saponin, wie andere chemische Reaktionen beeinflusst, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist, wo C der Perzentgehalt von Saponin in physiologischer Salzlösung bedeutet.

[1] ARRHENIUS, Sv. l. c. N:o 13 (1909), S. 35.

[2] ARRHENIUS, Sv. l. c. N:o 10 (1908), S. 14.

[3] ROBERT. Beitr. zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904. NOGUCHI. Univ. of Pennsylvania Medic. Bull. Nov. 1902. KYES. Berl. Klin. Woch. S. 886 (1902).

		Z =	5	15	25	35	60	100	140	290	1 000
C = 0,0000	18° C	H =	0	0	0	2	3	6	8	10	12
	37° C	H =	4	8	10	10	10	10	10	10	20
C = 0,001	18° C	H =	0	1	4	7	16	40	70	100	
	37° C	H =	14	80	95	100					

Berechnet für 0,001 % und H = 16 ist μ = 21 800, für H = 70 ist μ = 22 500[1]

Von anderen Nichtelektrolyten möchte ich noch nur einige Narkotica betrachten, deren Wirkung auf Blutkörperchen am besten bekannt ist. Die Untersuchungen von HEDIN[2], ARRHENIUS[3] und von APITZ und KOCHMANN[4] zeigten, dass Alkohol und Aether in Blutkörperchen angehäuft werden. Diese Anhäufung ist aber zu gering, um eine chemische Bindung zwischen Narkotika und Bestandteilen der Blutkörperchen wahrscheinlich zu machen. Man nimmt gewöhnlich an, dass Narkotika die »aus Lipoiden bestehende» Membran auflöst oder Lipoide aus dem Protoplasma extrahieren und dadurch eine Hämolyse hervorrufen.

Die direkte mikroskopische Beobachtung zeigt aber, dass Narkotika die Membran der Blutkörperchen nicht lösen, andererseits ist auch die Extraktion von Lipoiden durch wässerige Lösungen von Narkotika unwahrscheinlich, weil Lipoide nur in wasserfreien Narkotika löslich sind. Wir wissen aber, dass Narkotika die Denaturation von Eiweisskörpern stark beschleunigen und infolgedessen die Hämolyse durch hohe Temperatur begünstigen. Meine Versuche zeigten, dass Alkohol (und andere Narkotika) so stark die Denaturation beschleunigen, dass dieselbe schon bei niedrigen Temperaturen beobachtet wird.[5] Es ist also im höchsten Grade wahrscheinlich, dass Narkotika auch die Denaturation des Hämoglobins der Blutkörperchen so stark beschleunigen, dass dieselbe bei Zimmertemperatur stattfindet und die Zersetzung der Hämoglobinverbindung mit Lipoiden, also Hämolyse, hervorrufen kann. Diese Voraussetzung wird durch die von mir gefundene Grösse der Temperaturkoeffizienten der Hämolyse durch Narkotika bestätigt. Diese

[1] Der Temperaturkoeffizient μ chemischer Reaktionen variiert gewöhnlich zwischen 10,000 und 25,000.

[2] HEDIN. Arch. f. d. gesammte Physiol. *68*, 229 (1897).

[3] ARRHENIUS, Sv. Medd. fr. K. Vet. Akad. Nobelinstit. Bd I, N:o 10, S. 24 (1908).

[4] APITZ und KOCHMANN. Arch. f. exper. Path. *87*, 226 (1920).

[5] LEPESCHKIN, W. W., Kolloidzeitschrift *32*, 101 (1923).

Koeffizienten sind demjenigen der Denaturation des Hämoglobins gleich, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist, wo die Hämolysegrade, hervorgerufen durch Chloroform, Amylacetat, Thymol und Äthylalkohol angegeben sind. Die Amylacetatlösungen wurden in den Versuchen mit Kalilauge genau neutralisiert. C giebt die Konzentration von Narkotica in Gramm auf 100 cc physiologischer Salzlösung an.

Chloroform C = 0,3

Z =	5	15	25	30	37	42	45	50	80	120	150	170	180
T = 40,0° C; H =	6	10	12	15	—	—	—	23	38	45	70	95	100
T = 45,0° C; H =	12	19	30	—	70	95	100						

Thymol C = 0,015

Z =	10	20	30	35	60	90	100	140
T = 45,1° C; H =	0	0	0	0	18	85	90	100
T = 50,1° C; H =	18	85	90	100				

Amylacetat C = 0,125

Z =	10	20	30	40	50	70	90	100	120	140
T = 45,1° C; H =	0	0	0	3	12	20	30	50	70	90
T = 50,1° C; H =	15	30	70	90	100					

Äthylalkohol C = 10

Z =	5	15	25	30	46	60	65	70	75
T = 37° C; H =	0	4	4	5	6	20	50	80	100
T = 40° C; H =	2	6	50	100					

Die Temperaturkoeffizienten der Hämolyse durch Chloroform (nach H = 70 berechnet) ist $\mu = 61\,300$ und (nach H = 100 berechnet) $\mu = 60\,720$.

Derjenige für Thymolwirkung: $\mu = 61\,790$ (H = 85) und $\mu = 60\,720$ (H = 100).

Derjenige für Amylacetat: $\mu = 61\,790$ (H = 30) und $\mu = 60\,720$ (H = 70).

Derjenige für Alkohol: $\mu = 61\,810$ (H = 50) und $\mu = 59\,270$ (H = 100).

Der Temperaturkoeffizient der Hämolyse durch Alkohol, bestimmt bei niedrigen Temperaturen, ist, nach meinen Versuchen, etwas kleiner. Dieses Resultat hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass Alkohol auf disperse Phasen des Protoplasmas der Blutkörperchen entwässernd wirkt, so dass dieselben zu koagulieren anfangen und dadurch eine mechanische Ein-

wirkung auf die Verbindung von Hämoglobin und Lipoiden ausüben, so dass sie eher zersetzt wird. Überhaupt ist es zu erwarten, dass alle mechanischen Einwirkungen auf die Blutkörperchen die Hämolyse durch Narkotica beschleunigen werden. In der Tat zeigten meine Versuche, dass das vorherige Schütteln der Aufschwemmung der Blutkörperchen die Hämolyse durch Alkohol stark beschleunigt, wie es aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist. Der Gehalt von Alkohol war 12,5 g in 100 cc physiologischen Salzlösung. T = 18° C. Der Hämolysegrad wurde nach dem selbständigen Absetzen der Blutkörperchen (nach 12 Stunden) bestimmt.

Versuchsnummer		1	2	3	4	5	6
Nicht geschüttelt	H =	12	15	13	12	10	7
10 Minuten geschüttelt	H =	70	80	60	65	80	50
10 Minuten mit Glasperlen geschüttelt	H =	80	70	60	70	80	60

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1) Die Ursache der Hämolyse liegt in der Zersetzung der Verbindung von Hämoglobin und Lipoiden, welche die Hauptmasse des Protoplasmas der Blutkörperchen bildet. Die Membran derselben hindert die Exosmose von Hämoglobin nur sehr unbedeutend und hat somit keine Bedeutung für die Hämolyse. 2) Die Hämolyse durch hypotonische Lösungen beruht auf der Zersetzung der erwähnten Hämoglobinverbindung durch die mechanische Wirkung der Wasseraufsaugung. 3) Andere mechanische Wirkungen (Schütteln, Zentrifugieren u. s. w.) bewirken ebenfalls eine Zersetzung dieser Verbindung und Hämolyse infolge einer Vergrösserung der Permeabilität des Protoplasmas für Salz und auch infolge einer mechanischen Wirkung des verstärkten oder verminderten osmotischen Drucks. 5) Hohe Temperaturen rufen die Hämolyse hervor infolge einer chemischen Veränderung eines der Komponenten der erwähnten Hämoglobinverbindung und zwar infolge der Denaturation von Hämoglobin. Alle Stoffe, die die Denaturation beschleunigen, begünstigen auch die Hämolyse durch hohe Temperatur. Diese Hämolyse wird auch durch mechanische Einwirkungen begünstigt. 6) Säuren, Laugen und Salze der Schwermetalle verändern Hämoglobin chemisch und bewirken daher die Zersetzung der Lipoid-

verbindung desselben und infolgedessen Hämolyse. 7) Saponin greift den anderen Komponenten dieser Verbindung (Lecithin oder Cholesterin) an und verursacht daher Hämolyse. 8) Narkotica beschleunigen die Denaturation des Hämoglobins so stark, dass dieselbe auch bei Zimmertemperatur genügend gross wird um Zersetzung der Hämoglobinverbindung mit Lipoiden und Hämolyse hervorzurufen.

Die Versuche für die vorliegende Arbeit wurden im Nobelinstitut der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm ausgeführt, und ich spreche dem Direktor desselben Professor Dr. Sv. ARRHENIUS meinen besten Dank für sein freundliches Entgegenkommen aus.

Prag, im Juni 1924.

Tryckt den 25 juli 1924

Uppsala 1924. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 12.

Über einen eigenartigen Effekt beim Bombardieren von Platin mit langsamen Elektronen.

Von

ERIK RUDBERG.

Mit 2 Figuren im Texte.

Mitgeteilt am 9. September 1925 durch S. ARRHENIUS und CHR. BARTHEL.

Die Sekundäremission von Metallplatten, die mit langsamen Elektronen beschossen werden, ist in den letzten zwei Jahrzehnten von einer ganzen Reihe von Forschern untersucht worden.[1] Dabei hat es sich herausgestellt, dass diese Emission bei Geschwindigkeiten der einfallenden Elektronen, welche unterhalb einer bestimmten Grenze (von der Grössenordnung 10 Volt) liegen, aus reflektierten Elektronen (ohne Geschwindigkeitsverlust) bestehen, dass aber oberhalb dieser Grenze auch Elektronen mit kleineren Geschwindigkeiten in der Streustrahlung vorhanden sind, deren Menge rasch anwächst, wenn man zu schnelleren einfallenden Elektronen übergeht. Schon lange wusste man, dass bei diesen Erscheinungen Oberflächenschichten und absorbierte Gase eine grosse Rolle spielen, doch ist es erst in der letzten Zeit FARNSWORTH[2] gelungen, die reinen Eigenschaften der Metalle selbst zu studieren; die Metalloberflächen, die er sich durch wiederholtes Glühen im Hochvakuum herstellte, zeigten eine viel geringere Sekundäremission als unge-

[1] Literatur siehe bei FARNSWORTH: Phys. Rev. *20*, 358 (1922).
[2] loc. cit.; Phys. Rev. *25*, 41 (1925).

glühte, auch die erwähnte Geschwindigkeitsgrenze hatte sich verschoben.

Bei einer Untersuchung von Elektronenreflexion, die ich auf Anregung von Prof. J. FRANCK im Zweiten physikalischen Institut der Universität Göttingen vornahm, wurde ein eigentümlicher Effekt gefunden. In einen Apparat aus Glas, wie in der Fig. 1 ersichtlich, war ein kurzer Glühdraht G eingeführt. Die Elektronen, die aus G kamen, wurden durch eine am Netz N angelegte Spannung gegen die Auffangplatte A aus Platin beschleunigt; zwischen A und N war eine Bremsspannung eingeschaltet. Die Stärke des von A abfliessenden Stromes wurde mit einem Galvanometer gemessen. Der ganze Apparat war an eine Hochvakuumleitung angeschlossen, und während der Versuche wurde immer gepumpt, so dass der Druck weniger als

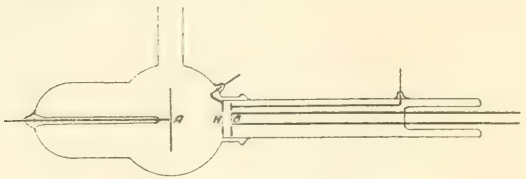


Fig. 1. 1/4 nat. Grösse.

10^{-5} mm betrug; das Rohr war vorher mehrere Stunden auf 200 Grad erhitzt worden, wobei dauernd gepumpt wurde. Es zeigte sich nun, dass der am Galvanometer gemessene Strom sich änderte, wenn man die Platte belichtete. Die Belichtung wurde mit verschiedenen Lichtquellen vorgenommen: Kohlebogenlampe, Wolframdrahtlampe und Nernststift. Immer vergrösserte sich der Ausschlag des Galvanometers, um beim Abstellen der Belichtung wieder auf den Anfangswert zurückzufallen. Der Effekt wurde als eine Herabsetzung der Sekundäremission von der Platte gedeutet.

Später wurde im hiesigen Institut ein neuer Apparat gebaut; dieser ist in Fig. 2 abgebildet. G ist der Glühdraht; die Elektronen werden durch das kleine Loch in A beschleunigt; mittels der an B, das durch ein kurzes Rohrstück mit dem Drahtnetz D leitend verbunden ist, angelegten Spannung wird den Elektronen die betreffende Geschwindigkeit erteilt, und sie gelangen auf die Platinfolie Pt. Diese ist 0,01 mm dick. Die von hier entweichenden Elektronen gelangen grösstenteils nach C, wenn dieses positiv gegen das Platinblech geladen ist; durch Variierung der Spannung von C kann man dann die Geschwindigkeitsverteilung

in der Sekundärstrahlung untersuchen. In D und C sind je zwei Löcher für das ein- und austretende Lichtbündel. Das Blech ist an Platindrähte geschweisst und kann mit Strom geglüht werden; die Spannung des Bleches kann verändert werden, gewöhnlich wurden das Blech und B auf demselben Potential gehalten, so dass der Raum um Pt einigermassen feldfrei war. Die übrigen Metallteile sind aus Nickelblech gemacht; nur das Drahtnetz aus Kupfer. Als Lichtquelle diente eine »Pointolite»-Punktlichtlampe von 500 H.K., deren Licht durch eine Glaslinse auf das Blech fokussiert wurde.

Diese Anordnung besitzt allerdings, wie es sich später herausstellte, einige recht erhebliche Fehler. Von den Elektronen, die vom Glühdraht kommen, trifft ein Teil die Wände des Röhrchens zwischen B und D, da eine gute Fokussierung des

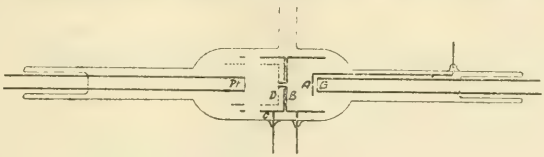


Fig. 2. 1/6 nat. Grösse.

Elektronenstrahls fehlt. Diese Elektronen geben dann, besonders bei grösseren Geschwindigkeiten, reichlich Sekundärelektronen, welche zweierlei Störungen hervorrufen. Einmal werden die Elektronen, die auf das Blech fallen, keine einheitliche Geschwindigkeit besitzen; macht man aber das Blech etwa 15 Volt negativ gegenüber B, bekommt man eine bedeutend homogenere Strahlung. Die sekundären Elektronen, die aus dem Röhrchen stammen, gehen aber besonders an den Rohrenden nach allen Richtungen hinaus und gelangen so auch an C, besonders wenn C gegen B positiv ist. In diesem Falle wird der von C abfliessende Strom dadurch noch grösser, dass das Feld zwischen C und D nicht durch D ganz abgeschirmt ist, sondern mit steigender Spannung langsame Elektronen aus dem Raum zwischen Pt und D nach C herausholt. Alles bewirkt, dass man die Absolutwerte der Sekundäremission nicht bestimmen kann. Wohl aber ist es möglich, eine Änderung dieser Grösse beim Belichten nachzuweisen. Über die Einwirkung der Belichtung auf Sekundärelektronen mit verschiedenen Geschwindigkeiten wird man auch qualitativ etwas sagen können. Für die Resultate, über die

jetzt berichtet werden soll, kommen somit die erwähnten Fehlerquellen nicht wesentlich in Betracht.

Der Effekt der Belichtung war immer eine Verminderung der Reflexion. (Mit Reflexion ist in der Folge der Kürze halber immer einfach Sekundäremission ohne jede Hypothese gemeint.) So bekam man, wenn die Klappe vor der Lampe gehoben wurde, einen grösseren Strom in der Leitung von *Pt* und eine Verminderung des von *C* abfliessenden Stromes. Wurde die reflektierte Strahlung, besonders bei grösseren Geschwindigkeiten der Primärelektronen, durch ein Gegenfeld geeigneter Stärke auf das Blech zurückgetrieben, so verschwand auch die Wirkung beim Belichten.

Ein ähnlicher Versuch, wo das Entweichen von Sekundärelektronen mit Geschwindigkeiten unterhalb eines gewissen Wertes durch ein Gegenfeld verhindert wurde, zeigte aber auch, dass solche Elektronen aller Geschwindigkeiten derselben Wirkung unterliegen, und dass es keine Geschwindigkeit gibt, welche im Vergleich mit den übrigen erheblich bevorzugt ist. Ob bei grösseren Geschwindigkeiten der einfallenden Elektronen auch die in engerem Sinne (echt) »reflektierten» Elektronen beeinflusst werden, liess sich nicht feststellen; bei Primärgeschwindigkeiten bis zu 10 Volt werden sie es jedenfalls.

Die Abhängigkeit des Effektes von der Geschwindigkeit der Primärelektronen ist keine grosse: die relative Änderung des von *Pt* abfliessenden Stromes ist von 4 bis 12 Volt recht konstant mit einem ganz flachen Minimum in der Gegend von 8 Volt, steigt dann bei grösseren Geschwindigkeiten. Jedenfalls ist die prozentuelle Herabsetzung der Sekundäremission beim Belichten über das ganze untersuchte Gebiet der Primärgeschwindigkeiten immer von derselben Grössenordnung.

Da sich der Effekt nicht nur von einem Tag zum andern, sondern auch während eines Versuches oft langsam änderte — diese Erscheinung wird unten näher besprochen — war es nicht leicht, die Beträge des Effektes unter verschiedenen Bedingungen zu vergleichen. Doch ist es recht sicher, dass die Wirkung beim Belichten unter gegebenen Verhältnissen der Grösse der Primärstrahlung proportional ist, da der Effekt prozentisch etwa gleich gross war, wenn die Stromstärke auf den 100sten Teil verringert wurde.

Als die Apparatur aufgesetzt wurde, wurde der Topf fast eine ganze Woche lang jeden Tag bei 400 Grad entgast, ins-

gesamt wohl 50–60 Stunden, wobei dauernd gepumpt wurde und der Druck nie grösser als 10^{-4} mm war. Während der Versuche wurde immer gepumpt und mit Kohlensäureschnee-Aceton die Quecksilberdämpfe ausgefroren. Da der Topf keine Schliffe hatte und an die Hochvakuumleitung direkt angeschmolzen war, war das Vakuum dann natürlich immer derart, dass das Quecksilber im Mc Leod (für Drucke bis 10^{-5} mm kalibriert) auch bei 5 mm Unterdruck und noch mehr in der Kapillare hängen blieb. Über Nacht und wenn mehrere Tage lang keine Versuche gemacht wurden, stieg der Druck im Apparat, doch nicht über eine Grössenordnung von $5 \cdot 10^{-4}$ mm. Nachdem eine Zeitlang mit dieser Anordnung Versuche angestellt waren, wurde die Folie geglüht. Dann zeigte sich zuerst nach dem Glühen keine Wirkung beim Belichten, nach einer halben Stunde aber setzte beim Heben der Klappe ein kleiner Effekt ein, der mit der Zeit schnell wuchs und etwa nach Verlauf noch einer halben Stunde einen stationären Wert erreichte. Dieser Vorgang wiederholte sich in charakteristischer Weise, wenn das Blech aufs Neue geglüht wurde, was wohl 10—15mal an verschiedenen Tagen geprüft wurde. Das Wiedererscheinen des Effektes nach dem Glühen war auch ganz unabhängig davon, ob das Blech in den Pausen zwischen den Messungen belichtet wurde oder nicht. Die Endwerte waren recht verschieden ebenso wie die Einstellungszeiten, aber die Grössenordnung war immer dieselbe. Das Blech wurde jedesmal 5 Minuten lang auf Gelbrotglut gehalten. Nach diesen Versuchen wurde ununterbrochen $4^1/_2$ Tage lang, also mehr als 100 Stunden, gepumpt und gekühlt. Während dieser Zeit wurde das Blech mehrmals geglüht, auch stärker als vorher, so dass nunmehr auch die angesetzten Platindrähte rot wurden. Dabei wurde der Effekt immer kleiner, nach zwei Tagen konnte eine Wirkung beim Belichten kaum festgestellt werden und das Anwachsen nach dem Glühen blieb aus. Nachdem der Versuch abgestellt und der Topf ein paar Tage sich selbst überlassen war, kam der Effekt wieder allmählich zurück, aber er war dann gewissermassen instabiler als vorher. Alle diese Vorgänge beim Glühen zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Erscheinungen des lichtelektrischen Effektes an Platin, welche Sende und Simon[1] sowie Suhrmann[2] beschrieben haben. Sie konnten den lichtelektrischen Effekt durch

[1] Ann. d. Phys. *65*, 697 (1921).
[2] Ann. d. Phys. *67*, 43 (1922); Z. f. Phys. *33*, 63 (1925).

starkes Glühen fast bis zum Verschwinden bringen; in ein oder ein paar Stunden nach dem Glühen kam er aber wieder zurück, was sie auf eine Rückdiffusion des Gases aus den Zuleitungsdrähten zurückführen. Jedenfalls wird man wohl aus den oben erwähnten Glühversuchen schliessen können, dass allerdings sehr hartnäckig okkludierte Gase im Metall vorhanden sein müssen, wenn man einen messbaren Effekt beim Belichten bekommen soll.

Die Wirkung des Lichtes erwies sich innerhalb den allerdings recht beträchtlichen Fehlergrenzen als der Lichtmenge proportional, welche in der Zeiteinheit auf das Platinblech fiel. Das Gebiet, innerhalb dessen die Lichtstärke variiert wurde, war jedoch wegen der Kleinheit des Effektes recht gering, nur von 1 bis 4; auch wurde zu diesem Zweck nur eine Irisblende benutzt, deren Öffnung verändert wurde.

Der Frage, ob es eine wirksame Farbe gäbe, wurden auch einige Versuche gewidmet. Dazu wurden in den Strahlengang verschiedene Glasfilter hineingeführt. In dieser Weise wurde nicht nur das sichtbare, sondern auch das kurzwellige ultrarote Gebiet untersucht, das von gewöhnlichem Glas in nicht allzu dicken Schichten noch durchgelassen wird. Für diesen Zweck wurden nach den Angaben von PASCHEN[1] die beiden Filter Wratten und Wainwright F 29 und H 45 benutzt; diese Kombination lässt nur Strahlen von grösserer Wellenlänge als 7500 AE. durch. Um umgekehrt bei den Versuchen im Sichtbaren das Ultrarot fern zu halten, verwendete ich eine verdünnte wässrige Ferro-Ammoniumsulfatlösung in dicker Schicht.[2] In der Tat war die Wirkung unmessbar klein, wenn durch beide Filter hintereinandergestellt bestrahlt wurde. Diese Versuche mit farbigem Licht ergaben nun für alle Farben eine Beeinflussung der Sekundäremission, und zwar etwa von einer solchen Grössenordnung, wie man sie erwarten würde, falls der Effekt der allerdings ganz roh abgeschätzten Energie der Strahlung proportional wäre. So war die Wirkung beim Ultrarotfilter etwa anderthalbmal so gross wie bei dem Wasserfilter.

Diese Unabhängigkeit von der benutzten Wellenlänge erscheint gewiss recht befremdend, wenn man sich den Effekt als eine besondere Art lichtelektrischer Wirkung vorstellt. Wenn man aber die Beeinflussung durch das Licht als eine thermische Wir-

[1] Ann. d. Phys. *43*, 858 (1914).
[2] HOUSTOUN u. LOGIE: Phys. Zeitschr. *11*, 672 (1910).

kung auf den Vorgang der Sekundäremission auffassen würde, wäre diese Unabhängigkeit ganz verständlich. In der Tat zeigt der folgende Versuch, dass die gefundene Beeinflussung der Sekundäremission durch Licht kein der lichtelektrischen Wirkung ähnlicher Vorgang sein kann. Es wurde der Einfluss einer Belichtung der Rückseite des Bleches untersucht. Dabei wurde ganz dieselbe Wirkung gefunden, wie wenn das Blech von der Vorderseite belichtet wurde. Auch die beiden Filter gaben den gleichen Effekt wie vorher.

Da die Platinfolie 0,01 mm dick war, ist eine Wirkung des Lichtes als solches durch die Folie hindurch ganz ausgeschlossen. Wenn man die thermische Wirkung in Betracht zieht, ist wohl die einfachste Annahme die, dass das Licht die Platte erwärmt, die folglich bei der höheren Temperatur eine geringere Sekundäremission geben muss. Mit einer solchen Auffassung stimmt auch das Ergebnis, dass sich die neue Sekundäremission beim Belichten nicht augenblicklich einstellt, sondern dass das Blech eine gewisse Ackomodationszeit hat. In meinen Versuchen war diese, was schon beim Beginn der Untersuchung festgestellt wurde, etwa eine Minute; deshalb wurde zwischen den Ablesungen immer eine Minute belichtet bzw. eine Minute im Dunkel gelassen. (Das Galvanometer, das in der Mehrzahl der Messungen zur Verwendung kam, stellte sich innerhalb 15 Sekunden ein.) Aber auch die Form der Kurven, die man bekommt, wenn man in Koordinatenpapier während einer Belichtungs- und einer darauffolgenden Dunkelpause den Galvanometerausschlag als Funktion der Zeit einträgt — solche Kurven wurden in grosser Anzahl aufgenommen, wobei alle 15 Sekunden abgelesen wurde — veranschaulichen sehr gut die Einstellung eines Temperaturgleichgewichts. Solche Kurven sind allerdings für die meisten Gleichgewichte charakteristisch, und wenn man die Annahme machen wollte, dass eine primäre lichtelektrische Wirkung, die selbst trägheitslos erfolgt, sekundär einen Prozess mit Trägheit auslöst, so würde man auch eine ähnliche Einstellungskurve erwarten. Derartige Erscheinungen, die eine merkbare Trägheit zeigen, wurden aber bisher nur bei den Nichtleitern gefunden, z. B. die langsame Ionenwanderung bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen, welche unter gewissen Bedingungen beobachtet werden kann. Immerhin bleibt bei einer solchen Annahme die Schwierigkeit bestehen, eine Erklärung für die Tatsache zu fin-

den, dass der Effekt für eine Belichtung der Rückseite der dicken Folie gleich gross ist, wie für eine solche der Vorderseite.

Wenn man nun die Wirkung des Lichts als eine rein thermische auffasst, so würde dies heissen, das bei nicht völlig gasfreiem Platin der Temperaturkoeffizient der Sekundäremission negativ ist. Über die Frage, wie man diese Tatsache verstehen soll, lässt sich nur wenig sagen, da man überhaupt über den Mechanismus der elektrischen Vorgänge in Metallen, bei denen Gase eine so grosse Rolle spielen, zur Zeit keine anschaulichen Vorstellungen hat. Zuerst sieht man aber an Hand der Versuche, dass der Effekt kaum die Wirkung einer eventuellen Vergrösserung des Potentialsprungs Metall-Vakuum sein kann. Denn eine solche würde nur bewirken, dass die langsamsten Sekundärelektronen zurückgehalten würden, während die schnelleren unbeeinflusst geblieben wären; der Versuch aber zeigt, dass Sekundärelektronen aller Geschwindigkeiten der Wirkung unterliegen. Man hat sich oft vorgestellt, dass die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen[1], vielleicht auch die Glühelektronen und die Sekundärelektronen nicht von allen Atomen des Metalls kommen können, sondern nur von gewissen »bevorzugten» (richtiger: die Wahrscheinlichkeit des einen Vorgangs ist klein, die des andern gross). Diese bevorzugten Atome sind innig mit dem Vorhandensein im Metallinnern okkludierter Gase verknüpft; bei weitgehender Entgasung verringert sich die Anzahl der bevorzugten Atome. Wenn nun wenigstens ein Teil dieser bevorzugten Atome solche Atome sind, welche von Gasatomen dicht umgeben sind, so wäre es ja möglich, dass bei Temperaturerhöhung diese beweglicher würden, wodurch sich die Zahl der bevorzugten Atome verringern könnte. Man muss sich aber vor Augen halten, dass solche Überlegungen noch fast jeder Stütze von Experimenten entbehren; besonders lässt sich nur wenig darüber sagen, warum bevorzugte Atome bevorzugt sind, warum Gasatome bevorzugte Atome machen usw. In diesem Fall darf man aus den Experimenten nur das schliessen: der Effekt besteht in einer Verringerung der Wahrscheinlichkeit des Primärvorgangs bei der Sekundäremission. Deshalb zeigen Elektronen aller Geschwindigkeiten den Effekt.

Was die Frage nach der Art des mitspielenden Gases betrifft, schreibt man die beobachtete Beeinflussung bei derartigen

[1] HALLWACHS: Die Lichtelektrizität, Handb. d. Radiologie 3, S. 468; SUHRMANN: Ann. d. Phys. *67*, 66 (1922).

Erscheinungen, besonders beim lichtelektrischen Effekt, dem Wasserstoff zu, der ja auch von dem Platin sehr stark absorbiert wird. In dieser Hinsicht würde es von grossem Interesse sein, andere Metalle auf den beschriebenen Effekt zu untersuchen, besonders das Silber, da dieses Metall, wie SUHRMANN in seiner letzten Arbeit gefunden hat, bezüglich der Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung vom Gasgehalt ein abweichendes Verhalten zeigt, was dem Umstand zugeschrieben wird, dass Silber wohl eine recht beträchtliche Menge Sauerstoff, aber keinen Wasserstoff absorbiert.[1]

Die Temperaturänderung des Bleches wurde nicht gemessen; sie kann nicht sehr gross gewesen sein. Die entsprechende Verminderung der Sekundäremission betrug ein paar Prozent. Es würde natürlich sehr interessant sein, Versuche anzustellen, bei denen man das Blech auf irgend einem anderen Wege erwärmen könnte und zugleich eine Temperaturmessung möglich wäre. Die einfachste Weise, auf die eine solche Erwärmung vorgenommen werden kann, nämlich mittels eines durchgeschickten Stromes, ist deshalb nicht anwendbar, weil das Magnetfeld des Stromes viel grössere Störungen hervorruft als die von der Erwärmung erwarteten. Da aus äusseren Gründen diese Untersuchungen auf einige Zeit aufgeschoben werden mussten, hatte ich vorläufig nicht Gelegenheit dazu, Versuche mit einem neuen Apparat zu machen, wo die Erwärmung mittels eines kleinen, hinter die Folie gestellten und von dieser magnetisch abgeschirmten Öfchens bewirkt werden sollte.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Prof. FRANCK meinen Dank zu sagen für seine wertvolle Hilfe und das fördernde Interesse, das er nicht nur in Göttingen, sondern auch später dieser Untersuchung gewidmet hat. Herrn Direktor RYLANDER in der Firma Norstedt & Söner, Stockholm, schulde ich auch vielen Dank für die freundlich erlaubte Benutzung der meisten Messapparate.

Stockholm, Nobelinstitut für physik. Chemie, August 1925.

[1] loc. cit., S. 74.

Tryckt den 6 november 1925.

Uppsala 1922. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 13.

Measurements of the absolute intensity of X-rays.

By

T. E. AURÉN.

With 6 figures in the text.

Communicated September 9th 1925 by S. ARRHENIUS and CARL BENEDICKS,

I.

Introduction.

The intensity of X-rays has hitherto been determined practically exclusively by the aid of the ionisation method. In measurements according to this method only the radiation really absorbed by the gas in the ionisation chamber can be taken into consideration. The diminution of the intensity, which is caused by the scattering of the radiation will cause an error in the intensity measurements, for which a correction must be applied. As the scattering coefficients at different wave-lengths are not determined with sufficient accuracy, however, this correction will be rather uncertain especially at short wave-lengths. Moreover, the objection against the ionisation method is made that the ionisation is probably dependent on the wave-length and that for that reason, the determinations at different wave-lengths cannot be compared. There exists at present no experimental proof that the absorbed X-ray energy is completely consumed for ionisation and is not partly transformed into other forms of

energy, e. g. in heat. Experimental determinations of the energy, which is consumed for the production of an ion, have been made but the results are very uncertain. The ionisation method therefore does not yet seem to be applicable to absolute intensity measurements. Thus the investigations on the distribution of energy in the continuous X-ray spectrum do not show the real distribution but the distribution such as it is determined through the ionisation.

Experiments with the object of finding the relation between the energy of X-rays, as determined through the heat produced by absorption of the radiation in metals, and the ionisation produced by the same radiation have been made by BOOS (1) and later by GREBE and KRIEGSMANN (2). The results of these exeriments, however, seem to contradict what is expected from a theoretical point of view. As shown by HOLTHUSEN (3) it seems likely that, with the same energy, the ionisation will be more intense at shorter than at longer wave-lengths, but according to the said experiments the contrary seems to be true. GREBE (4) has tried to explain this contradiction with the aid of the COMPTON effect. To what extent the experiments prove the conclusion in question, depends upon the validity of the intensity measurements. I shall return to this subject later. The method used by GREBE and KRIEGSMANN is in principle the same as the one employed by DORN (5) as early as in 1897. The apparatus consists of two closed Dewar vessels connected with a capillary tube, in which is a drop of liquid. In each of the vessels a plate of lead is placed. One of these plates is illuminated while an electric current is passed through the other. The strength of the current is regulated in such a way, that both plates are heated to the same temperature, which could be determined by observing the drop of liquid with a microscope.

For intensity measurements bolometers of different constructions have been used by SCHÖPS (6), RUTHERFORD and MC CLUNG (7), WIEN (8), ANGERER (9), CARTER (10), WEEKS (11) and BOOS (11). BUMSTED (12) used a radiometer method, ADAMS (13) a radiomicrometer. Thermoelectric piles have been employed by WIEN (8), ANGERER (14) and HOEPNER (15).

Of the investigations mentioned some are of a more qualitative nature, whilst in others actual energy determinations were performed. The results, however, do not show good agreement, which perhaps best appears from the comparison of the

results as to the efficiency of X-ray production, which has been made by WEEKS (11). The lacking agreement is undoubtedly due, on the one hand, to the fact, that the experimental conditions are not strictly comparable, on the other hand again, to the considerable errors in the energy measurements. The difficulty in exact determinations of the energy lies in the fact that the energy quantities in question are exceedingly small. In the following I will give an account of some experiments made for the purpose of measuring the X-ray energy by the aid of the heat, produced by absorption of the rays in metals.

II.

The experimental arrangements.

Above all in experiments of this kind precautions must be taken against errors, coming from convection, conduction and radiation of heat. In this respect the compensation pyrheliometer, constructed by KNUT ÅNGSTRÖM for energy measurements in the solar spectrum meets the greatest requirements. I have tried to apply the principles, which are the basis of this apparatus in the construction of an apparatus for measuring X-ray energy. In the compensation pyrheliometer the essential part consists of two metal plates, one of which is illuminated, while the other is heated by means of an electric current until both attain the same temperature. The identity of the temperature in the two plates is ascertained by the aid of a thermoelement. In illuminating with X-rays, the increase in temperature is too small to be measured with only a few thermoelements and so I constructed two thermoelectric piles with a great number of thermoelements. As material for the elements insulated wires of iron and constantan of 0,25 mm diameter were used. Pieces of the wires of a length of 30 mm were soldered together with silver. The superfluous metal having been removed from the junctions, the elements were insulated from each other by the aid of thin tissue paper. The elements were placed close together in the same way as in an ordinary pile of Nobili's construction. The elements, being pressed together so that a cube of $3 \times 3 \times 3$ cm^3 was obtained, were boiled in hard paraffin and then fitted with a frame of metal and

ebonite (I_1, I_2 fig. 1). The terminal surfaces with the soldered junctions of the elements were ground off so that all junctions were laid bare at a perfectly plane surface. The number of elements in the two piles is 762 and 767, respectively. The elements occupy at the terminals of the piles a surface of 9 cm^2. Against one of the surfaces of each pile a plate of metal (P_1, P_2) of the size 30×35×2 mm is placed, insulated from the junctions with thin tissue-paper moistened with vaselin-oil. With the aid of screws (S_1, S_2, S_3, S_4) insulated slips of lead could be pressed against the plates so as to bring these in good contact

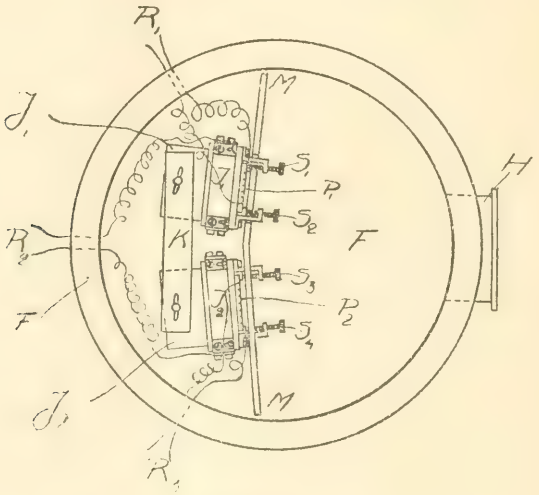


Fig. 1.

with the thermoelectric piles. These slips also served to limit the illuminated surface to 9 cm^2. The plates are insulated from the surrounding metal with ebonite. To the other terminal surfaces plates of cupper (J_1, J_2) of the size 40×40×20 mm were fastened with screws, after inserting a thin layer of mica. The copper plates are joined with a thick cross-piece of copper (K) in order to bring them to the same temperature. The thermoelectric piles are placed in a vessel of metal (F), which at the front is provided with an aperture (H), closed with a thin aluminium foil (a_4 fig. 2). The vessel, which can be closed at the top with a lid is provided with tubes for insulated lead wires (R_1, R_2, R_3 fig. 1) and can be connected with an air-pump through a tube (D fig. 2) and exhausted. As the removal of the air was found

to be of no significance to the sensibility of the measuring method most of the experiments were performed with air of atmospheric pressure in the vessel. For the purpose of preventing perturbations by conduction and radiation of heat, the apparatus is placed in a box (A_3), which is provided with a lid and placed on four legs of ebonite in a greater box with threefold walls. The outside of the inner and the inside of the outer box are covered with tinfoil. One of the interstices between the walls in the outer box (A_1) is filled with felt, the other (A_2) with air; the lid and the bottom are constructed in

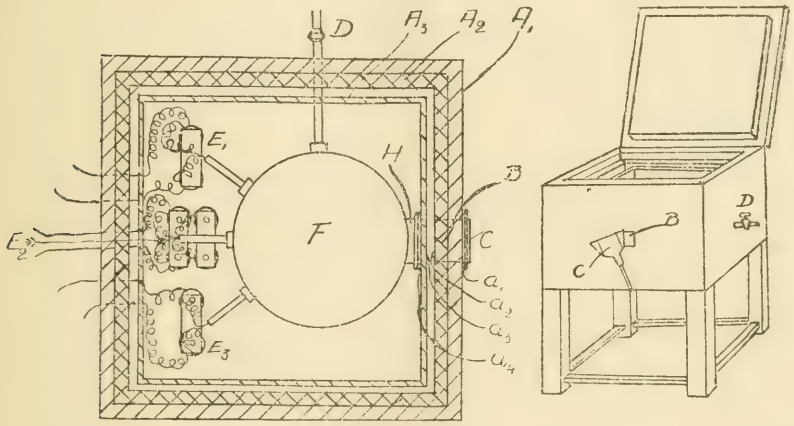


Fig. 2.

the same manner. The X-ray tube is placed before an aperture (B) in the boxes right in front of the aperture in the vessel with the thermoelectric piles. In order to prevent the vessel being warmed by the radiation of heat from the tube three windows of aluminium foil (0,01 mm) are inserted in the path of the rays (a_1, a_2, a_3). Before the aperture is a shutter (C) with which either the whole or the one or the other half of the aperture could be covered. With the aid of a fluorescent screen and a mirror arrangement the position of the tube could be adjusted, so that by covering the one half of the aperture only the one of the two thermoelectric piles was illuminated. A screen of lead (M fig. 1) prevented a heating of other parts of the apparatus than the plates at the foremost terminals of the piles, which in the following are called the *absorption plates*.

The two thermoelectric piles are so joined together that their electromotive-forces act against each other; a temperature difference between the absorption plates will then give an electric current, which can be observed with a galvanometer. After fruitless attempts to obtain a sufficient sensibility and at the same time freedom from perturbations by the magnetic variations caused by the high tension transformer I at last found an instrument that fully answered my purpose in a galvanometer, which was pointed out to me by D:r G. ISING. This galvanometer of D'ARSONVAL type with string suspension constructed by HARTMANN & BRAUN (list no. 178), is fitted with a coil with two separate wires of 540 and 2 ohms resistance, respectively. By using a microscope in reading the pointer of the galvanometer the sensitivity could be considerably increased. With a magnifying power of about 300 times this instrument reached a sensitivity of $5 \cdot 10^{-11}$ ampère per degree of the scale of the ocular micrometer, when the winding with the greater resistance was used. As the galvanometer is highly sensitive to vibrations and temperature variations the instrument is placed in a box filled with cotton, which is placed in a JULIUS-suspension. The galvanometer is used as a zero-instrument; the winding with the lower resistance being used for regulating the position of the pointer on the scale with the aid of an electric current. All conductors and instruments were protected with metal covers connected with the earth. However, on starting the high tension transformer a current flows through the galvanometer, when this is connected with the thermoelectric piles, even whithout illumination from the X-ray tube. The cause of this current is the heating effect in the thermoelectric piles produced by the electric oscillations generated in the high tension transformer. By the inserting of choking coils (E_1, E_2, E_3 fig. 2) these disturbances could be suppressed.

In order to compensate the heating effect, obtained in the absorption plate one of the thermoelectric piles on illuminating, an electric current is passed through the absorption plate of the other pile. If the current is led directly through the plate, the strength of the current, because of the low resistance, must be so high that the heating effect in the wires will cause disturbances which render the measurements impossible. These disturbances are easily observed, when the compensating current is broken and the illumination ended, through the current which

the piles then give. A more or less rapid movement of the pointer of the galvanometer after ending a measurement is a sure indication of disturbances. In this possibility of controlling the experimental arrangements lies a great advantage of using thermopiles in the experiments in question. In oder to use compensating currents of as low strength as possible the current is not passed through the absorption plate itself but through an insulated copper wire of 0,25 mm (L_1, L_2 fig. 3) which is placed in a narrow slit in the plate, the slit for the rest being filled with paraffin. The resistance in the wires being about 0,1 ohm, currents of no higher strength than 0,01—0,05 ampère are used for the compensation. With so weak currents no disturbances of the kind mentioned could be observed. When

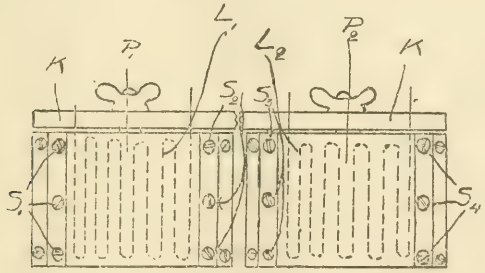


Fig. 3.

plates of this construction are used, altogether other values for the absorbed energy are obtained than when the compensating current is led directly through the plates. In the latter case it is always found, on examining the relation between energy and voltage, that the energy increases faster than proportionally to the square of the voltage. In using plates with special heating wires and with voltages above the K-limit of the anti-cathode metal the said relation is always found to be valid. By certain authors, for instance by WEEKS (11), it has been found that the energy increases proportionally to the third or a higher power of the voltage. These results, which are not in accordance with theory, are certainly due to the above mentioned disturbances from compensating currents.

As the piles are not fully alike and a slow wandering of the zero point of the galvanometer cannot be avoided in spite of all precautions, the measurements are so performed that

first the one and then the other absorption plate is illuminated and the heating-effect compensated through a current in the not illuminated plate. In carrying out the compensation it is necessary to wait until the heat equilibrium is reached, which as a rule takes a time of 2 or 3 minutes. The energy is calculated from the known resistance of the heating wires and the strength of the compensating current. Only in exceptional cases the difference between the two values obtained on illuminating the two plates in immediate succession, amounted to 10 per cent. The mean of these values is taken as a measure of the X-ray energy absorbed in the plates. In the following the energy of the X-ray radiation is given in ergs per second per cm^2 of the illuminated surface at the distance given in describing the different experiments. The unit, one erg per second per cm^2, will be designated with the letter R.[1]

For generating the voltage I have used two different generators, viz. a kenoton rectifying set, consisting of an alternating current generator of 50 periods, combined with a transformer and six great condensers, and also a high tension transformer of the same number of periods with mechanical rectifier. In using the kenoton rectifying set the voltage was nearly constant; with the charge used, as a rule 3 milliampère, the variations amounted to 1 or 2 per cent. With the aid of the other generator an undulating voltage of nearly sinoidal form is obtained. For determining the voltage a voltmeter of ABRAHAM-VILLARD's construction is used. The instrument is placed in a great metal box connected with the earth. During the experiments this instrument as well as the milliampèremeter for measuring the current through the X-ray tube are continually controlled by an assistant, who regulates the generator, so as to keep the experimental conditions as constant as possible. With the kenoton rectifying set the voltage and the current through the X-ray tube, as read off on the instruments, varied with about $\pm$ 0,1 kilovolts and $\pm$ 0,03 milliampère respectively. With the other generator, which gives an undulating tension, the voltmeter indicates the effective voltage and this varied

[1] In the litterature of the subject the need of an absolute unit for the intensity of X-rays has repeatedly been emphasized. The unit here given seems to fill this need. As a name for this unit seems desirable from a practical point of view I propose the name RÖNTGEN.

with about ± 0,5 kilovolts, the current through the tube being constant to about ± 0,15 milliampère.

All the experiments are made with one and the same X-ray tube, a technical tube of Coolidge type, with a tungsten anticathode, designed for terapeutic purposes. The position of the absorption plates in relation to the anticathode was such that the rays falling on the plates formed an angle of about 45° with the anticathode surface. The radiation used was filtered through the glass wall of the tube and also through the aluminium windows (total thickness 0,04 mm) which were inserted in the path of the rays. With the aid of a microscope the thickness of the glass wall could be determined, and by examining the absorption of the rays in glass of the same kind as in the tube it could be established, that the wall of the tube with regard to its absorption of X-rays is equivalent to a layer nf aluminium of 0,35 mm thickness. In the following I have used this value in correcting for the absorption in the glass wall. For the absorption in the air between the tube and the thermoelectric piles no correction is made, since experiments with the air exhausted from the vessel with the thermoelectric piles have shown this correction to lie entirely within the limits of experimental error. The absorption in the anticathode metal is undoubtedly considerable, but with the tube used corrections could not be applied. I hope later to resume the experiments with a tube specially constructed for the purpose of finding this correction. In my experiments the tube was connected with the high tension generator and the measuring instruments through carefully insulated brass tubes of 19 mm outer diameter. By means of special experiments it was established that no discharge of electric energy took place between the milliampèremeter and the X-ray tube which could influence the measurement of the current through the tube.

III.

Experiments with absorption plates of different metals, and experiments concerning the relation between the strength of current and the intensity of radiation.

When a body is illuminated with X-rays, the energy will never be completely transformed into heat. Aside from the

portion, which may be transmitted, one part is always scattered and, if the voltage is sufficient, one part is transformed into characteristic radiation. Moreover, part of the energy is used for the emission of electrons, which part, however, is too small to be taken into consideration in the present case. The scattered rays will be of importance only at short wave-lengths. The intensity of the characteristic rays increases with increasing atomic number and decreases with decreasing wave-length of the exciting rays. As the investigations concerning the distribution of energy in the continuous X-ray spectrum are all made with ionisation method and the energy transferred with rays of different wave lengths is not known, no trustworthy correction for the energy lost in the form of scattered and characteristic radiation can be applied. If the errors caused by these factors were of any importance for determining the total intensity of a continuous X ray spectrum, different values for this energy would be obtained by using absorption plates of different metals. Therefore I have made experiments with plates of copper and silver in order to find the relation between the energy as measured with these plates and the energy measured with plates of lead, which metal was used in the majority of the experiments. The following table (Tab. I) gives the results of these experiments. The energy (R_{Cu}, R_{Ag}) expressed in the above mentioned unit at the effective voltage given in the table in

Table I.

Undulating voltage.
Current through the tube 3 milliampère.
Thickness of the aluminiumfilter: 0,15 mm.

Plates of copper			Plates of silver		
Voltage in KV	R_{Cu}	$\frac{R_{Cu}}{R_{Pb}}$	Voltage in KV	R_{Ag}	$\frac{R_{Ag}}{R_{Pb}}$
58,2	122	1,04	57,4	108	0,94
67,6	173	1,00	66,0	154	0,94
73,7	223	1,03	73,1	203	0,96
78,9	253	0,99	78,7	241	0,95
84,7	297	0,97	83,4	283	0,98
90,4	349	0,99	89,7	331	0,96
96,1	401	1,00	95,0	367	0,94

kilovolts, is compared with the corresponding energy (R_{Pb}) found by using plates of lead under the same experimental conditions.

It follows from the table that when using absorption plates of copper and absorption plates of lead the results are nearly identical. At the highest voltages a few per cent of the energy undoubtedly are transmitted through the copper plates, but also in these cases the results seem to be identical with those obtained with lead plates. This can probably be accounted for by the fact that the transmitted rays are for the most part absorbed in the thermoelectric elements behind the plates. In the silver plates the absorption was undoubtedly complete, but the intensity of the radiation measured with these plates is about 5 per cent lower than with the lead plates. BARKLA and SADLER (16), however, have shown that the scattering of the X-rays by silver is greater than by copper. This fact probably accounts for the difference observed. These experiments do not support the assumption, made by some authors that in the absorption of X-rays a part of the heat could have its origin in the internal energy of the atoms, and therefore in different metals could be of different magnitude. On the contrary the results found by ANGERER (14) in examining the absorption of X-rays in lead and zinc will be valid also for silver and copper and probably for all other metals.

For the purpose in question plates of copper or lead are to be preferred to those of silver. As, however, for obtaining complete absorption of hard rays, plates of copper must be made much thicker than plates of lead, the heat capacity when using copper will be greater and consequently the sensitivity of the apparatus will be lower. In my experiments I have therefore exclusively used plates of lead. Because of the energy lost through scattering and characteristic radiation, the observed values of the intensity must be too low; but the error in a measurement of the total intensity of a continuous spectrum probably does not exceed a few per cent.

The relation between the intensity of the radiation and the strength of the current through the tube has been repeatedly investigated with the aid of the ionisation method. At the voltages commonly used, it is always found that the intensity increases in direct proportion to the strength of the current; but at very high voltages, at about 200 kilovolts, COOLIDGE

and MOORE (17) and STENSTRÖM (18) have recently found the relation not to be valid as the intensity here increases more slowly. In the following table I give the results of my experiments concerning this question performed with constant as well as with undulating voltages. The observed values at different currents are compared with those calculated from the values found at a current of 3 milliampère, assuming simple proportionality.

Table II.

Thickness of the aluminiumfilter: 0,04 mm.

Strength of the current in milliampère	Constant voltage			Undulat. voltage		
	Voltage in KV.	Intensity in R obs.	cal.	Voltage in KV.	Intensity in R obs.	cal.
3,0	100	404	—	60	355	—
2,5	»	332	337	90,5	281	301
2,0	»	267	269	90,7	250	242
1,5	»	205	202	91,0	176	183
1,0	»	136	135	93,0	123	127
0,5	»	69	67	—	—	—

As seen from the table, the agreement between observed and calculated values is very good over the whole range, showing that also by this method the intensity is found to be proportional to the current. It seems probable that this relation will hold also at higher voltages than the ones here used.

IV.

The relation between the intensity of the radiation and the voltage.

This subject has been examined by several authors by the aid of the ionisation method. Generally these investigations confirm what from a theoretical point of view is expected, viz. that the intensity is proportional to the square of the voltage (22). With an undulating voltage the total intensity of the continous X-ray spectrum will undoubtedly depend on the shape of the

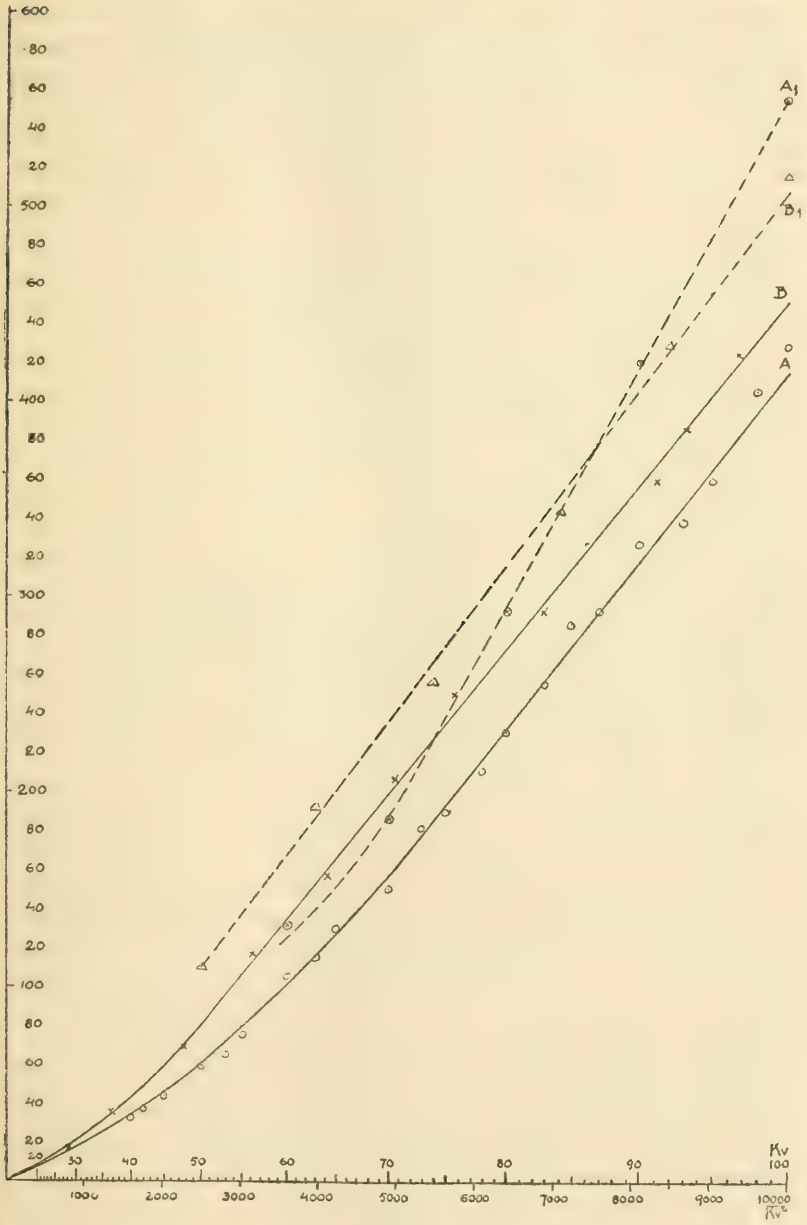


Fig. 4.

Distance between the absorption plates and the focus of the anticathode: 479 mm. Current through the tube: 3 milliampère.

voltage curve and also the distribution of the energy in relation to the wave length will be different from the distribution at constant voltage. Investigations of the distribution of energy have been made by several authors by the ionisation method but as the relation between ionisation and intensity is not known, a comparison with my results is not possible. With the aid of a formula given by BEHNKEN (19) MÜLLER (20) has recently calculated the distribution of energy in the continuous X-ray spectrum with simple and deformed sine curves and from this it also follows that in comparison with the spectrum at constant voltage a change in the distribution must take place.

Without changing the experimental arrangements in other respects I have measured the intensity of the radiation firstly at constant and secondly at undulating voltage. The results are given in the fig. 4, where the intensity is plotted against the square of the voltage. Curve A refers to constant and B to undulating voltage. The radiation is filtered through aluminium of 0,04 mm thickness and through the glass wall of the tube. The curves A_1 and B_1 are the same curves, corrected for the loss of energy in these filters. The correction is based on measurements of the intensity of radiation, filtered through aluminium, that will be reported further on. It follows from the curves that at constant voltage the intensity in the beginning increases rather faster than proportionally to the square of the voltage but from about 69 kilovolts, the increase is in exact accordance with this law. As 69 KV is the critical voltage, necessary to excite the K-radiation of tungsten, it is evident that the generation of the said radiation is accompanied by an increase in the strength of the continuous X-ray spectrum. On comparing the original radiation (curve A_1) with the radiation filtered through the glass wall and the thin aluminium foils (curve A) it is seen, that the intensity of the soft radiation increases slightly *faster* than the total intensity. With the undulating voltage, where not the maxium but the effective voltage is measured, the bending of the curve is less marked, and takes place at a lower potential. For homogeneous radiation WOOTEN (21) has found the intensity (I) to obey the law:

$$I = k\,(V^2 - V_o^2) \qquad (1)$$

where k is a constant, V the voltage across the tube and V_o the critical voltage of the anticathode metal. My results on

the intensity of the continuous spectrum obtained with constant voltage and tungsten as anticathode metals can at higher voltages than the critical be expressed by an analogous formula:

$$I = ci\ (a\ V^2 - b) \qquad (2)$$

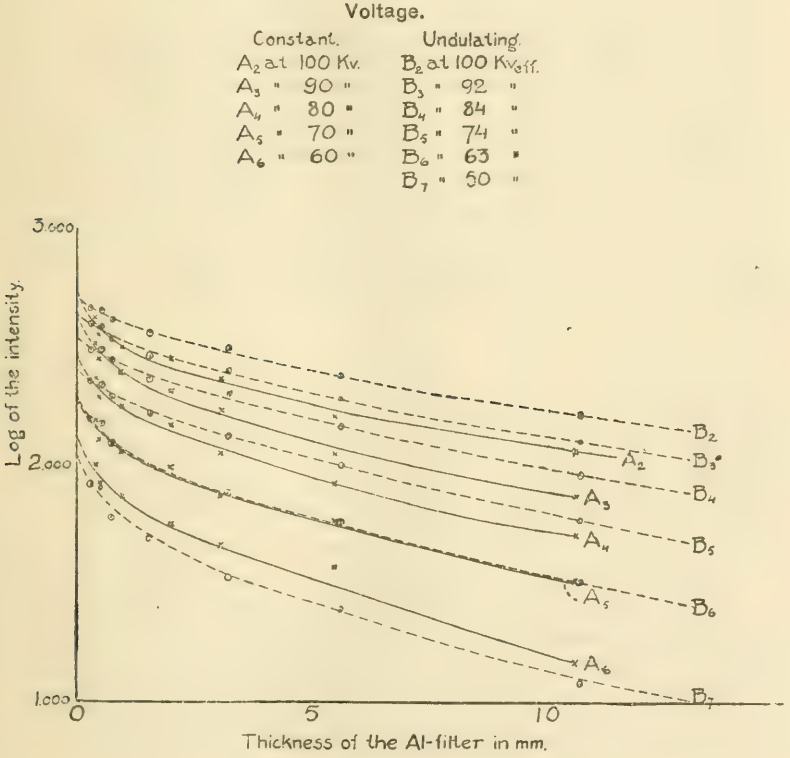


Fig. 5.

where c is a constant, dependent on the distance from the anticathode, i is the current through the tube and a and b are constants. When using undulating voltage the same formula, connecting in this case the intensity with the *effective* voltage, applies already at lower voltages than the critical.

For the purpose of determining the loss of energy by absorption in the wall of the tube and of settling the question if the composition of the radiation is altered by altering the

character of the voltage curve, I have allowed the radiation to pass through aluminium filters of different thicknesses and measured the intensity at different voltages. The results are shown in the fig. 5, where as ordinates are taken the logarithms of the intensity and as abscisses the thicknesses of the filters. To the values of the thickness is added 0,35 mm, being the above mentioned correction for the absorption in the wall of the tube.

The simple law af absorption can not be applied in this case, since the radiation is not homogeneous. However, as the following table shows, the intensity corresponding to a given voltage can be calculated if instead of the value of the thickness a certain power of this value is introduced into the absorption formula. If I_0 is the energy of the incident radiation, the intensity of the energy transmitted through a filter of the thickness d mm can be expressed by the formula:

$$I = I_0 e^{-md^n} \tag{3}$$

where m and n are constants, depending on the voltage. The following tables give observed and calculated values of the intensity of the radiation after filtering through sheets of aluminium of different thicknesses. The values of m, n and I_0 computed from the experiments and used in the calculation of the intensity, are also given in the tables.

As appears from the tables, there is a fairly good agreement between the observed values and the values calculated by formula 3. The values of I_0 therefore undoubtedly represent the true values of the intensity of the unfiltered X-ray radiation from an anticathode of tungsten, when the energy absorbed in the anticathode is not taken into consideration. By the aid of values of I_0 the corrected curves (A_1 and B_1) in the fig. 4 are obtained. Also these curves can be represented by formula 2. The intensity of the unfiltered radiation from an anticathode of tungsten, expressed in ergs per cm^2 per second at a distance of one meter from the anticathode and with a current of one milliampère through the tube can be calculated from the following formula:

$$\text{Constant voltage:} \quad I_c = 0{,}0055\ V^2 - 12{,}7 \tag{4}$$

$$\text{undulating »} \quad I_u = 0{,}0041\ V^2 - 2{,}0 \tag{5}$$

Table III.

Constant voltage.
Distance between the plates and the focus of the anticathode: 479 mm.
Current through the tube: 3 milliampère.

		60 KV		70 KV		80 KV		90 KV		100 KV	
		cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.
I_o		131	—	186	—	293	—	420	—	554	—
m		0,608	—	0,476	—	0,517	—	0,559	—	0,569	—
n		0,514	—	0,563	—	0,525	—	0,483	—	0,432	—
Thickness of the aluminium filter in mm.	0,5	86	86	134	134	204	201	281	281	361	363
	1,0	71	70	116	114	175	173	240	239	313	310
	2,0	55	55	93	92	139	138	192	194	258	257
	3,0	45	46	78	77	117	118	162	163	222	220
	5,0	33	34	58	58	88	87	124	124	177	178
	7,0	25	26	45	45	70	69	101	101	148	151
	10,0	18	18	33	33	52	52	77	77	119	119

Table IV.

Undulating voltage.
Distance between the plates and the focus of the anticathode: 479 mm.
Current through the tube: 3 milliampère.

		50 KV_{eff}		63 KV_{eff}		74 KV_{eff}		84 KV_{eff}		92 KV_{eff}		100 KV_{eff}	
		cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.
I_o		110	—	191	—	255	—	342	—	427	—	513	—
m		0,612	—	0,472	—	0,299	—	0,274	—	0,276	—	0,265	—
n		2,533	—	0,570	—	0,674	—	0,655	—	0,633	—	0,619	—
Thickness of the aluminiumfilter in mm.	1,0	60	60	119	119	189	189	259	259	324	324	394	394
	2,0	46	44	95	94	156	158	220	220	278	277	341	341
	3,0	37	36	79	78	136	136	193	194	248	246	304	305
	5,0	26	26	59	59	105	105	153	153	198	199	250	250
	10,0	14	14	33	34	62	61	97	96	130	131	171	172
	20,0	—	—	14	14	27	27	47	47	68	68	95	95

In these formula V means the voltage in kilovolts. In the formula for undulating voltage where the constants apply only to a voltage curve of the shape used in the experiments V is the effective voltage. From a theoretical point of view the intensity of the continuous X-ray spectrum has been investigated by several authors (22). Of these works only the calculations of KRAMERS (23) lead to a formula which permits a calculation

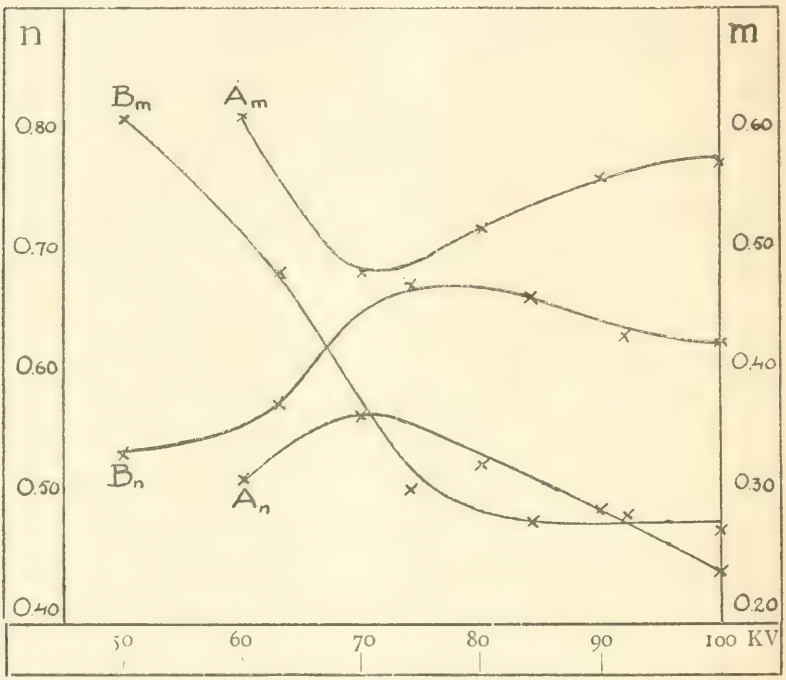


Fig. 6.

of the total energy in absolute measure. The total intensity is expressed by the relation

$$I = \frac{\pi e^2 m N v^4}{3\sqrt{3} l c^8 h} \qquad (6)$$

where l is a factor with a value between 2,5 an 3, e and m are charge and mass of the electron, c the velocity of light, h Planck's constant, v the velocity of the electrons, and N is the atomic number. If, with the aid of this formula and using the

value 2,5 for l, the intensity is calculated for a distance of one meter and a voltage of 100 KV and with a current of one milliampère through the tube a value of the intensity 50 ergs per cm^2 per second is obtained whereas formula 4 gives the value 42. If it is taken into consideration that the last value is not corrected for absorption in the anticathode, the agreement seems very good. As KRAMERS has not, however, in deducing his formula, taken the characteristic spectrum into account, nor paid any attention to the fact that part of the electrons are reflected there can only be a question of agreement as regards the order of magnitude and no importance should be attached to the rather close agreement just mentioned.

As may be expected the composition of the continuous spectrum generated with undulating voltage is different from the one obtained with constant voltage. From the curves in fig. 4 and fig. 5 it is easily seen that the second spectrum contains proportionally more radiation of the longer wave-lengths than the former. The difference comes out prominently at the higher potentials, where the radiation generated with constant voltage is much more strongly absorbed in a thin sheet of aluminium than the radiation obtained with undulating voltage.

In the proximity of the critical voltage for the K-radiation of tungsten the composition of the spectrum undergoes a marked change. This is very evident from the variation with the voltage of constants m and n in formula 3. In fig. 6 the relation between these constants and the voltage is represented graphically. Here curves A_m and A_n refer to the constants in question at constant, and curves B_m and B_n at undulating voltage.

V.

Transformation of energy in ionisation by X-rays of different wave-lengths.

Through the instrumentality of GREBE two investigations of this question so important to measurements of the intensity of X-rays have been performed, viz. by BOOS (1) and by KRIEGSMANN (2). A comparison of the absolute intensity measurements of these authors with those made by the method described above should be of great interest. However, a direct compar-

ison with the measurements of BOOS can hardly be performed. BOOS employed a bolometer method, and for the compensation used a current of considerable strength (0,261 ampère) As I have already pointed out the use of strong currents may lead to considerable errors. With the aid of informations regarding KRIEGSMANN's experimental arrangements, kindly furnished me by Professor GREBE, a comparison between KRIEGSMANN's and my own results seems possible. The generator of the undulating voltage which I have used seems to be of the same kind as the one used hy KRIEGSMANN. In a special series of experiments (Tab. VI) the voltage was measured by the method used by him, viz. with an electromagnetic kilovoltmeter, introduced into the primary circuit of the transformer. For the purpose of comparing the results of the intensisy measurements, I have investigated the intensity of X-rays of a compositon, which is probably about the same as the one used in the experiments in question. The results of KRIEGSMANN and GREBE are given in table V. E denotes the energy of the radiation measured throngh the heat generated by absorption of the rays and expressed in an arbitrary unit, and J the intensity measured through the ionisation. Two different methods of correcting the observed values of the ionisation were used. The corresponding values of the ratio $\frac{E}{J}$ are given in the two last columns.

Table V.

Voltage in KV_{eff}	Thickness of copper filter in mm.	$\sqrt{E}$	$\left(\frac{E}{J}\right)_1$	$\left(\frac{E}{J}\right)_2$
50	0,075	13	10,4	10,1
60	0,15	20	12,4	11,2
70	0,25	30	18,8	14,2
80	0,33	47	26,5	14,2
100	0,53	73	33,5	15,7

Table VI gives the results of my own measurements of the intensity (I) at the same voltages and with copper filters

of the same thicknesses. With the aid of the values of E from Table V and my values for the intensity the ratio between the intensity and ionisation $\left(\frac{I}{J}\right)$ was calculated. The results for each of the two methods of correcting used by GREBE are contained in the last two columns of Table VI.

Table VI.

Voltage in KV	Thickness of the filter in mm	Intensity (I) in R	$\left(\frac{E}{J}\right)_1 \frac{I}{E} = \left(\frac{I}{J}\right)_1$	$\left(\frac{E}{J}\right)_2 \frac{I}{E} = \left(\frac{I}{J}\right)_2$
50	0,075	14	0,86	0,84
60	0,15	27	0,84	0,76
70	0,25	46	0,96	0,73
80	0,33	63	0,76	0,41
100	0,53	124	0,78	0,37

According to the experiments of BOOS and KRIEGSMANN proportionally more X-ray energy would be required for producing a pair of ions by rays of short than by rays ot long wave-legth. The absolute intensity of the continuous X-ray spectrum as measured by KRIEGSMANN increases much more rapidly than proportionally only to the square of the voltage. This law, however, follows not only from the theory, but is verified by my own experiments with absolute intensity measurements as well as by those of several other authors, who have used the ionisation method. The experiments related in table VI show also that the intensity of the rays used by KKIEGSMANN increases much more slowly than he found it to do. The unexpected results of KRIEGSMANN are undoubtedly due to errors in the absolute intensity measurements. The experimental arrangements used by him have not yet been described in detail and can therefore not be discussed. As for the ionisation measurements of BOOS, KUHLENKAMPFF (24) has already pointed out a source of error.

If my energy measurements are taken as the basis for the calculations, the results concerning the energy required for

ionisation at different wave-lengths will be altogether different from those obtained by BOOS and KRIEGSMANN. According to the last column but one in Table VI, the energy of ionisation would be approximately independent of the wave-length. The values in the last column, on the other hand, would indicate that the energy necessary to produce a pair of ions is greater the longer the wave-length which is in accordance with the theory.

Summary.

1. An apparatus was constructed for measuring the absolute intensity of X-rays by the aid of the heat excited in metals by absorption of the rays.

2. Experiments with absorption plates of copper, silver and lead were performed. The results showed that no differences in the energy measurements arise from using absorption plates of different metals.

3. Up to 100 kilovolts the intensity is exactly proportional to the strength of the currens through the tube.

4. The total intensity of the energy radiated as X-rays from an anticathode of tungsten was determined at constant and at undulating voltage. In the beginning the intensity increases in each case rather faster than proportionally to the square of the voltage; but from about 69 kilovolts the increase is in exact accordance with this law at constant voltage. With the undulating voltage, the same law is already valid from a somewhat lower voltage than 69 kilovolts. The intensity of the unfiltered radiation expressed in ergs per cm^2 per second at a distance of one metre from the anticathode and with a current of one milliampère through the tube can be calculated from the following formulæ:

constant voltage: $I_c = 0{,}0055\ V^2 - 12.7$

undulating $I_u = 0{,}0041\ V^2 - 2.0.$

In these formulæ V meant the voltage in kilovolts. In the formula for undulating voltage, where not the maximum but the effective voltage was measured, the constants refer to a voltage curve of the shape used in these experiments.

5. The total intensity of the continuous X-ray spectrum filtered through aluminium of the thickness d can be calculated from the formula:

$$I = I_0 e^{-m d^n},$$

where I_0 is the intensity of the incident and I of the transmitted radiation, m and n constants depending on the voltage and the shape of the voltage curve used.

6. The results of BOOS, GREBE and KRIEGSMANN concerning the transformation of energy in ionisation by X-rays of different wave-lengths were discussed. Controlling measurements of their energy measurements were performed. When my energy measurements are taken as a basis for the calculation the energy necessary to produce a pair of ions shows no increase with decreasing wave length.

Stockholm, Nobel Institute for Physical Chemistry, September 1925.

Literature.

1. Boos: Z. f. Ph. 10, p. 1 (1922).
2. Grebe and Kriegsmann: Z. f. Ph. 28, p. 91 (1924).
   Grebe: Ph. Z. 25, p. 599 (1924).
3. Holthusen: Fortschr. a. d. Geb. Röntgenst. 26, p. 211 (1919, 1920).
4. Grebe: Z. f. Ph. 24, p. 91 (1924).
5. Dorn: Ann. d. Ph. 63, p. 175 (1897).
6. Schöps: Disertation, Halle (1899).
7. Rutherford and Mc Clung: Proc. Roy. Soc., 67, p. 345 (1900).
8. Wien: Ann. d. Ph. 18, p. 991 (1905).
9. Angerer: Ann. d. Ph. 21, p. 87 (1906).
10. Carter: Ann. d. Ph. 21, p. 955 (1906).
11. Weeks: Ph. Rev. 10, p. 564 (1917).
12. Bumstead: Phil. Mag. 11, p. 292 (1906).
13. Adams: Proc. Am. Acad. 42, p. 671 (1907).
14. Angerer: Ann. d. Ph. 24, p. 371 (1907).
15. Hoepner: Ann. d. Ph. 46, p. 577 (1915).
16. Barkla and Sadler: Phil. Mag. 17, p. 755 (1909).
17. Coolidge and Moore: Am. Journ. of Roentg. X, p. 884 (1923).
18. Stenström: Acta Radiol. 3, p. 433 (1924).
19. Behnken: Z. f. Ph. 4, p. 241 (1921).
20. Müller: Z. f. Ph. 28, p. 146 (1924).
21. Wooten: Ph. Rev. 13, p. 71 (1919).
22. See: Kramers: Phil. Mag. 46, p. 840 (1923).
    March: Ann. d. Ph., p. 711 (1924).
    Wentzel: Z. f. Ph. 27, p. 257 (1924).
23. Kramers: Phil. Mag. 46, p. 896 (1923).
24. Kuhlenkampff: Ann. d. Ph. 69, p. 548 (1923).

Tryckt den 10 december 1925.

Uppsala 1925. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 14.

Sedimetrische Analysenmethode.

Von

O. ARRHENIUS und H. RIEHM.

Mit 5 Tafeln und 20 Figuren im Text.

Mitgeteilt am 3. Dezember 1925 durch S. ARRHENIUS und CHR. BARTHEL.

INHALT.

		Seite
I.	Vorwort	1
II.	Einleitung	2
III.	Die Zentrifugiergefässe und die Zentrifuge	8
IV.	Sedimetrische Bestimmung von SO_4'' als $BaSO_4$	10
V.	» » » $Ca^{··}$ » CaC_2O_4	24
VI.	» » » $Mg^{··}$ » $MgNH_4PO_4$	37
VII.	» » » PO_4''' » $(NH_4)_3[PO_4 \cdot 12\,MoO_3]$	54
VIII.	» » » $K^{·}$ » $(KNa)_3[Co(NO_2)_6]$	59
IX.	Zusammenfassung	65
X.	Literaturverzeichnis	67

I. Vorwort.

Da Schnellmethoden für biologische und besonders für agrikulturchemische Analysen im grossen Massstab eine Grundbedingung sind, fing der eine von uns schon im Jahre 1919 an, eine solche auszuarbeiten, die sich auf Messung des Niederschlagsvolumens gründete.

Die Methode gab gute Resultate, die aber nur unter Einhaltung gewisser Fällungsbedingungen reproducierbar waren. Es schien deshalb von aller grösstem Interesse, die Methode zu

erweitern, d. h. gewisse Vorschriften auszuarbeiten, nach denen die Methode allgemeiner anwendbar würde.

Die Arbeit ist während der ersten drei Jahre im chemischen Institut der technischen Hochschule, Karlsruhe, und dann während 1925 im Nobelinstitut für physikalische Chemie, Stockholm, endgültig ausgeführt worden.

Für freundliche Ratschläge und Hilfe danken wir Prof. FREUDENBERG, Prof. LEMBERT (†), Dr. ZIMMERMANN, Karlsruhe, und Prof. S. ARRHENIUS, Stockholm.

II. Einleitung.

Um agrikulturchemische und biologische Fragen lösen zu können, bedarf es analytischer Schnellmethoden, die die tausende in Frage kommenden Analysen bewältigen können. An die Genauigkeit wird hierbei keine so grosse Anforderung gestellt. Die grosse Anwendung von p_H-Bestimmungen ist ja vor allem dadurch bedingt, dass die Bestimmungsmethode grosse Mengen von Analysen in kurzer Zeit erlaubt.

Für agrikulturchemische Analysen fehlt eine solche Schnellmethode. Bei der Ausarbeitung der sedimetrischen Methode dachten wir in erster Linie daran, diese in den Dienst der Agrikulturchemie zu stellen.

Bei der Ausführung von Reihenanalysen gelingt es oft, aus der Menge des ausfallenden und am Boden des Becherglases liegenden Niederschlags das Analysenresultat zu schätzen. Man wirft sich unwillkürlich die Frage vor, ob es nicht möglich sei durch genaue Volumenbestimmung des Niederschlags zu einem richtigen Resultat zu kommen und so Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Niederschlags zu sparen.

Vorliegende Arbeit soll ein Versuch zur Lösung dieser Frage sein.

Schon früh sind Versuche in dieser Richtung hin unternommen worden. Die ersten Arbeiten galten der Bestimmung von Phosphor im Eisen. 1860 finden wir in einer Arbeit von EGGERTZ (1) eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Phosphor im Eisen durch Volumenmessung des Ammoniumphosphormolybdats.

Es sind später eine grosse Menge Methoden zur volumetrischen Bestimmung von Niederslagsmengen verschiedener

Art ausgearbeitet worden. Um einen Übersicht der auf diesem Gebiet ausgeführten Arbeiten zu geben, sind diese in Tab. 1 nach Ionen geordnet.

Die bei weitem wertvollsten Arbeiten sind die von HAMBURGER (12—15), der Kalium und Schwefelsäure auf sedimetrischem Wege bestimmt. Um reproduzierbare Werte zu erhalten muss die Fällung aus sehr kleinen, stabilen Kristallen bestehen. Zur Kontrolle des Kristallhabitus beobachtet HAMBURGER den Niederschlag vor dem Zentrifugieren unter dem Mikroskop.

Aus all den vorliegenden Arbeiten ist jedoch zu ersehen, dass die sedimetrische Methode nur für wenige specielle Fällungen Anwendung gefunden hat, und dass man nicht versucht hat, auch andere Fällungen zur sedimetrischen Methode zu benutzen und vor allem, dass im Allgemeinen die Fällungsbedingungen ganz willkürlich gewählt worden waren.

Es schien deshalb wertvoll einige andere analytische Fällungen in Betracht zu ziehen, um womöglich eine allgemeine Arbeitsmethode angeben zu können, auf welche Weise man eine Fällung zur sedimetrischen Methode ausarbeiten kann. Als praktisches Ziel hatten wir uns die Bestimmung von SO_4'', PO_4''', K', Ca'' und Mg'' vorgesetzt.

Es war von vorn herein klar, dass die sedimetrische Methode keine genaue Analysenresultate geben kann, und dass man an Stelle der Genauigkeit vor allem Zeitersparnis, Einfachheit der Arbeitsweise und den Vorteil, dass es möglich ist, sehr kleine Substanzmengen zu bestimmen eintauschen muss. Deshalb wurde versucht Arbeitsvorschriften auszuarbeiten, nach denen es erlaubt ist, den Niederschlag direkt in den Zentrifugiergefässen zu erzeugen und ihn nach kurzer Zeit abzuzentrifugieren.

Schon bei den ersten orientierenden Vesuchen sah man, wie sehr das Niederschlagsvolumen von den Fällungsbedingungen abhängig ist, eine Folge der grossen Abhängigkeit des Kristallhabitus von den Fällungsbedingungen. Eine gute Reproduzierbarkeit des Niederschlagsvolumens ist nur dann zu erhalten, wenn der Kristallhabitus regelmässig ist, also gleichmässige, möglichst kleine Kristalle oder gleichmässige Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren. Auch darf der Kristallhabitus nicht so sehr von den Fällungsbedingungen abhängig sein. Daher waren Kristallisationsversuche nötig, die bezweckten, die Bedingungen zu finden, bei denen man eine Fällung vom gleichmässigen Kristallhabitus erhält.

Tabelle I.

Überblick über die veröffentlichten sedimetrischen Bestimmungsmethoden.

Nr. im Literaturverzeichnis	Autor	Zu bestimmendes Ion	Bestimmungsform	Bestimmbare Menge in mg Ion	Fehler in mg Ion	Niederschlag von 1 mg Ion erfüllt mm^3	Fällung	Bemerkungen
3	WEDDING	PO_4'''	$[PO_4(MoO_3)_{12}](NH_4)_3$	3—15	0,4	14,5	Heisse Fällung direkt in den Zentrifugierröhren.	Zentrifugierröhren 70 cm^3 Inhalt. 4 cm lange und 2,5 mm weite Kapillare in 40 Teile geteilt, 1 Teil = 5 mm^3. Zentrifugierdauer ist 1 Minute.
16	KLEINMANN	»	»	0,3—3	0,03	13,4	Fällung nach HAMBURGER. Bei 37° 24 Stunden stehen lassen. Zusatz von Alkohol.	Chonohämatokrit von HAMBURGER.
1	EGGERTZ	»	»					Ohne Anwendung der Zentrifuge.
2	GÖTZ	»	»					Mit Zentrifuge.

4	BORMANN	»	»					Auch für kohlenstoffreiches Eisen.
5	REINHARDT	»	»					
18	ARRHENIUS	»	»					Nur bei konstanten Fällungsbedingungen geprüft.
20	COPAUX	»	»					Grössere Versuchsgefässe.
21	DARIC	»	»					Verbesserung von 20.
11	E. POZZI-ESCOT	$Ni^{\cdot\cdot}$	N-ammoniummolybdat				Fällung bei Wasserbadtemperatur direkt in den Zentrifugierröhren.	Es wird eine Vergleichslösung mitzentrifugiert.
12	HAMBURGER	$K^{\cdot}$	$(KNa)_3[Co(No_2)_6]$	1—10	0,1	4	Fällung bei 37°, 16 Stunden stehen lassen.	Verhältnis zwischen dem Volumen der zur untersuchenden Flüssigkeit und dem der Reagensmenge muss 5 : 1,5 sein.

(Tabelle I, Forts.)

Nr. im Literaturverzeichnis	Autor	Zu bestimmen des Ion	Bestimmungsform	Bestimmbare Menge in mg Ion	Fehler in mg Ion	Niederschlag von 1 mg Ion erfüllt mm^3	Fällung	Bemerkungen
17	ARRHENIUS	$K^{\cdot}$	$(KNa)_3[Co(No_2)_6]$					Nur bei konstanten Fällungsbedingungen geprüft.
13	HAMBURGER	SO_4''	$BaSO_4$	3—30	0,3	1,1	Fällung bei Zimmertemperatur. Zusatz von Aceton zur $BaCl_2$.	Wenn Aceton nur auf die $Ba\text{-}Cl_2$-Lösung geträufelt wird, ist Schüttelapparat zu entbehren.
18	ARRHENIUS	»						Nur bei konstanten Fällungsbedingungen geprüft.
19	FABARON							Ohne Anwendung der Zentrifuge.
6	HEDIN		Volumen der roten Blutkörperchen					
7	HAMBURGER		»					
8	AUFRECHT		Eiweiss im Harn					

9	STRZYZOWSKI		»				Volumen des Eiweisses ist abhängig von der Temperatur, Umdrehungsgeschw. der Zentrifuge, Zentrifugierdauer u. s. w.	
10	SAMMET		Aceton im Harn					
22	HAHN							Hinweis auf die Arbeiten von HAMBURGER.
23	SMATER							Hinweis auf die Methoden von EGGERTZ.
24	ABDERHALDEN							Aufsatz HAMBURGER's über seine Methode.

Nun hängt der Kristallhabitus hauptsächlich von drei Faktoren ab, von der Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Lösungen, von der Löslichkeit des ausfällenden Niederschlags und von der Übersättigung der Lösungen. Der Kristallhabitus wird um so gleichmässiger, je grösser die Diffussionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit und je geringer die Übersättigung ist. Die Diffussionsgeschwindigkeit wird erhöht durch Rührung und Erwärmung der Lösungen, die Löslichkeit durch Erwärmung und Zusätze, die entweder die direkte Löslichkeit erhöhen oder Komplexsalzbildung verursachen, sofern das Komplexsalz leichter löslich ist und die Übersättigung verringert durch langsames Zutropfen des Reagenses und durch Rührung. Bei den folgenden Kristallisationsversuchen wurde eine bessere Ausbildung des Kristallhabitus bei heisser Fällung gefunden, ebenso bei starkem Rühren und langsamen Zutropfen des Reagenses und eine Änderung des Kristallhabitus durch Zusätze, je nachdem dadurch die Löslichkeit erhöht oder die Diffusionsgeschwindigkeit verringert wurde.

Während der Einfluss der Rührung und der Tropfgeschwindigkeit nur bei den Fällungen von $MgNH_4PO_4$ in Betracht gezogen wurde, ist der Einfluss der Erwärmung und Zusätze bei allen Fällungen untersucht worden. Über theoretische Fragen auf diesem Gebiete verweisen wir auf die Arbeiten von KOHLSCHÜTTER (37), der den Einfluss der Fällungsbedingungen auf den Kristallhabitus und die Modifikation des Kalziumkarbonates untersuchte.

III. Die Zentrifugiergefässe und die Zentrifuge.

Die verwandten Zentrifugiergefässe hatten folgendes Aussehen (Fig. 1). Das Volumen der Kapillaren ist ungefähr 25 mm^3. Die Niederschlagshöhe wird mit einer Spiegelskala abgelesen, die auf $\frac{mm}{2}$ bis auf 80 Teilstriche geteilt ist; die Kapillare hat unten eine Nullmarke, die sich beim Ablesen der Niederschlagshöhe mit dem Nullstrich der Spiegelskala decken muss. Die Kapillare ist von 10 zu 10 mm durch Auswägen mit Quecksilber geeicht und die Werte in einer Tabelle eingetragen. Umrechnung geht, wenn einmal die Tabelle aufgestellt ist, sehr schnell von statten.

Bei der Anfertigung der Röhren muss man vor allem darauf achten, dass die Kapillare konstanten Querschnitt hat. Aber auch wenn ganz gleichmässige Kapillaren verwandt wurden, darf man doch nicht darauf verzichten, das fertige Versuchsgefäss zu eichen, da die Kapillare unten durch das Zuschmelzen und oben durch das Anschmelzen ungleichmässig wird. Beim Anschmelzen der Kapillaren an das Zentrifugiergefäss ist besonders darauf zu achten, dass sich kein Wulst bildet, an dem Niederschlagsteilchen hängen bleiben können. Aus demselben Grunde darf sich das Gefäss gegen die Kapillare hin nur ganz allmählich verjüngen; jedenfalls muss der Winkel kleiner als 45° sein. Als Schutz des Zentrifugiergefässes in den Metallhülsen dient ein Kork, der so ausgehöhlt ist, dass die Kapillare nicht auf den Boden der Metallhülse aufstehen kann, sondern dass das Gefäss am konischen Teil gehalten wird.

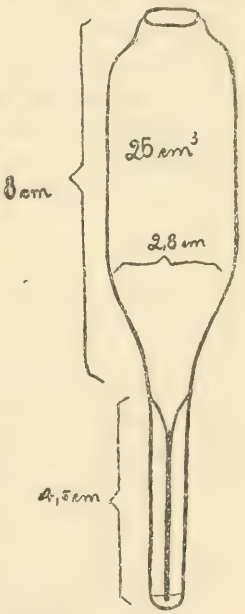


Fig. 1.

Um möglichst kurz zentrifugieren zu können ist es nötig, eine Zentrifuge mit grosser Zentrifugalkraft zu benützen.

Die verwandte Zentrifuge hat eine Geschwindigkeit von 3250 Umdrehungen pro Minute. Das Gestell für die Metallhülsen ist direkt auf der Achse des Motors befestigt. Die Zentrifuge erlaubt acht Röhren gleichzeitig zu zentrifugieren.

Bei allen Versuchen wurde beobachtet, dass die Endfläche des zentrifugierten Niederschlags in der Kapillaren nicht senkrecht zur Längsachse stand, sondern geneigt dazu, und zwar unter einem um so spitzeren Winkel, je grösser das Niederschlagsvolumen war.

Da diese Erscheinung die Ablesung erschwert, stellten wir Versuche an, eine horinzontale Niederschlagsoberfläche zu erhalten. Doch führte weder Drehen der Röhren nach bestimmter Zentrifugierdauer, sehr langsames Anlaufenlassen der Zentrifuge, Einbringen des gesamten Niederschlags in die Kapillare vor dem Zentrifugieren, noch Auflockern der schiefen Niederschlagsoberfläche und erneutes Zentrifugieren (eine Methode wie sie HAMBURGER und KLEINMANN anwendet) zum Erfolg. Da aber später gefunden wurde, dass, wenn man auf einen halben Teil-

strich = $^1/_4$ mm genau abliest, der Ablesefehler den Versuchsfehler niemals erreicht und dass man auch bei der schiefen Oberfläche mit einiger Übung auf $^1/_4$ mm genau ablesen kann, konnte man diesen Fehler vernachlässigen.

Das Reinigen der Kapillare geschieht lediglich durch Kapillarsaugung an der Wasserstrahlpumpe; es vollzieht sich sehr schnell und gut, ohne dass man den Niederschlag vorher aufzuwirbeln brauchte. Man muss nur darauf achten, dass die zur Reinigung benutzten Kapillare sich leicht in der Kapillaren der Versuchsgefässen bewegen kann, damit sie nicht in dem Versuchsgefäss abbricht.

Von Zeit zu Zeit müssen die Versuchsgefässe mit Chromschwefelsäure gereinigt werden.

Bevor die Röhren zum Versuch verwandt werden, müssen die Kapillaren mit destilliertem Wasser gefüllt sein, da sonst nach dem Zentrifugieren in der Kapillare Luftblasen sind.

IV. Sedimetrische Bestimmung von SO_4'' als $BaSo_4$.

Die sedimetrische Bestimmung von SO_4'' als $BaSO_4$ ist schon von HAMBURGER (13) ausgearbeitet worden und hat zur Bestimmung von Schwefel im Harn (14) Anwendung gefunden. Die Arbeitsmethode HAMBURGER's ist aber sehr kompliziert und daher für Schnellanalysen nicht anwendbar.

Wir versuchten, den Niederschlag direkt in den Röhren zu erzeugen und so bald als möglich abzuzentrifugieren. Auch sollte die Zentrifugierdauer möglichst kurz sein.

Über den Einfluss der Fällungsbedingungen auf die Fällung von $BaSO_4$ gibt es eine umfassende Arbeit von VAN'T KRUYS (25). Der Autor sagt jedoch selten etwas über den Kristallhabitus des Niederschlags, kommt es ja bei der gravimetrischen Analyse nicht so sehr darauf an. Aus dieser Arbeit ist nur zu entnehmen, wie grosse Mühe es auch in der Gravimetrie verursacht, eine reine Fällung von $BaSO_4$ zu erhalten. Mehr wird der Kristallhabitus in einer neueren Arbeit (26) berücksichtigt, da der Verfasser aus diesem schliessen kann, welche Zusammensetzung der Niederschlag hat, ob er der von ihm aufgefundenen Verbindung $Ba[Ba_5(SO_4)_6]$, mehr oder weniger verunreinigtes oder reines $BaSO_4$ entspricht.

Um zu sehen, auf welche Weise man einen Niederschlag von

gleichmässigen Kristallhabitus erhält, sei es dass die Kristalle schon vor dem Zentrifugieren gleichmässig sind, oder dass die Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren gleichmässige Form haben, waren Kristallisationsversuche notwendig. Die Versuchsanordnung dafür war folgende:

Die Lösung befindet sich im Zentrifugengefäss, das Fällungsmittel wird gleichmässig mit einer Pipette zufliessen lassen, und zwar in einem schnellen Strahle, sodass die Lösung mit dem Fällungsmittel gut durchgemischt wird. Das Zufliessenlassen des Reagenses geschah in allen Fällen so gleichmässig wie möglich. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird eine Probe davon unter dem Mikroskop beobachtet (es genügt dazu eine so kleine Menge, dass dadurch das Niederschlagsvolumen nicht merkbar verringert wird), dann bis zur Volumenkonstanz zentrifugiert. Der zentrifugierte Niederschlag wird wieder mikroskopisch untersucht. Auf diese Weise wurden folgende Fällungen ausgeführt:

I) $BaCl_2$-Lösung wurde durch H_2SO_4, die mit Zusatz vermengt war, gefällt.

II) H_2SO_4 wurde durch $BaCl_2$-Lösung, die mit Zusatz vermengt war, gefällt.

III) H_2SO_4 + Zusatz wurde mit $BaCl_2$-Lösung gefällt.

I. *Fällung von* $BaCl_2$ *durch* H_2SO_4 + *Zusatz.* Es wurde untersucht, welchen Einfluss ausübt:

1. Konzentration der H_2SO_4.
2. Art und Konzentration der Lösungsgenossen. Als solche waren variiert:
   a. HCl; b. HNO_3; c. CH_3COOH; d. $NaNO_3$; e. KNO_3; f. NH_4NO_3; g. NaCl; h. K_2SO_4.
3. Temperatur (Wasserbad- und Zimmertemperatur).

Von dem Einfluss des Rührens, Schüttelns und der Tropfgeschwindigkeit konnte abgesehen werden, da sie für eine Fällung in den Zentrifugierröhren selbst nicht in Betracht kommen.

1. Konzentrationsänderung der H_2SO_4.

Im Zentrifugierrohr befindet sich 10 ccm $\frac{n}{64}$ $BaCl_2$-Lösung. Diese wird mit 10 ccm H_2SO_4 gefällt. Die Konzentration der

Schwefelsäure ist variiert von 2 n — $\frac{n}{32}$. Die Fällung geschieht sowohl bei Wasserbad-, wie auch bei Zimmertemperatur.

Mit Abnahme der H_2SO_4-Konzentration werden die Kristalle kleiner, ihr Aussehen unter dem Mikroskop wird dunkler und kompakter, stabiler. Bei der Fällung in der Hitze sind die Kristalle für dieselbe H_2SO_4-Konzentration um einige Stufen stabiler (kompakter, dunkler), als bei Fällung in der Kälte.

Der Grad der Stabilität äussert sich auch durch das Mass der Zertrümmerung der Kristalle beim Zentrifugieren. Der Niederschlag nach dem Zentrifugieren war umso stärker zertrümmert, d. h. in umso kleinere Teilchen aufgelöst, je konzentrierter die H_2SO_4 war. Bei Anwendung von $\frac{n}{32}$ H_2SO_4 und Fällung in der Hitze wurde kaum noch Zertrümmerung beobachtet. Ein kurzer Auszug der unternommenen Versuchen gibt folgende Tabelle:

Konzentration der H_2SO_4	Niederschlagsvolumen		Mikroskopisches Bild der Niederschlags vor u. nach dem Zentrifugieren			
			kalte Fällung		heisse Fällung	
	kalt	heiss	vorher	nachher	vorher	nachher
2 n	38,5	43,9				
$\frac{n}{4}$	34,3	33,4				
$\frac{n}{32}$	33,7	25,5				

Die Zahlen bedeuten abgelesene Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$. Es sind Mittelwerte aus durchschnittlich 20 Einzelversuchen, deren Ergebnisse um 20 % von einander abwichen. Der Kristallhabitus zeigte in den Einzelversuchen auch Verschiedenheiten; die angeführten Formen zeigen die am häufigsten aufgetretenen.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, *dass das Niederschlagsvolumen mit zunehmender Stabilität der Kristalle abnimmt also mit abnehmender Konzentration der* H_2SO_4, *oder bei heisser Fällung*. Eine Ausnahme macht heisse Fällung mit 2 n H_2SO_4.

Hier sind aber auch die Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren ganz ungleich gross, und täuschen so ein viel grösseres Volumen vor.

2 a. Zusatz von HCl verschiedener Konzentration.

Eine Übersicht der ausgeführten Versuche gibt folgende Tabelle:

Konz. der H_2SO_4	Konz. der HCl	Niederschlagsvolumen		Mikroskopisches Bild der Niederschlags vor u. nach dem Zentrifugieren			
				kalte Fällung		heisse Fällung	
		kalt	heiss	vorher	nachher	vorher	nachher
1 n	1 n	37,0	31,0				
»	$\frac{n}{16}$	40,0	40,5				
$\frac{n}{8}$	1 n	19,8	16,5				
»	$\frac{n}{16}$	33,4	26,4				

Das Gemisch von $HCl + H_2SO_4$ ist Fällungsmittel. Als Lösung dient wieder 10 ccm $\frac{n}{64}$ $BaCl_2$-Lösung.

Mit Abnahme der HCl-Konzentration werden die Kristalle grösser, aber weniger kompakt. Sie zeigen schliesslich den Charakter von Wachstumsformen. *Die in der Hitze gefällten Kristalle sind durchweg stabiler und zeigen mit Abnahme der* HCl-*Konzentration Verminderung der Stabilität.* Die Niederschläge werden beim Zentrifugieren so stark zertrümmert, dass ihre ursprüngliche Form nicht mehr erkannt werden kann.

Es zeigt sich auch hier wieder die grössere Stabilität der mit der verdünnteren H_2SO_4 gefällten Kristalle und zwar sind die Unterschiede in der Stabilität der Kristalle für verschiedene Konzentration der Schwefelsäure bei HCl-Zusatz bedeutend grösser als ohne denselben, sodass sich also mit zunehmenden Konzentrationsverhältnis der HCl zur H_2SO_4 die Wirkung der ersteren immer stärker bemerkbar macht.

Dies wird auch durch die beigefügten Lichtbilder veranschaulicht. Bild 1 und 2 gestattet den Vergleich zwischen der Fällung in der Kälte und der Fällung in der Hitze bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. [HCl-Zusatz zur $BaCl_2$-Lösung.]

Bei Vergleich von Lichtbild 3 $\left(\frac{n}{2}\ HCl\right)$ mit 4 $\left(\frac{n}{8}\ HCl\right)$ sieht man die grössere Stabilität der Kristalle (bei Fällung mit H_2SO_4 gleicher Konzentration $= \frac{n}{2}$) aus der an HCl reicheren Lösung. Den Einfluss der Konzentration der H_2SO_4 lässt der Vergleich von Lichtbild 3—7 erkennen. Trotzdem die Konzentration an HCl sehr viel geringer ist $= \frac{n}{10}$, zeigen die Kristalle von Lichtbild 6 $\left(\frac{n}{8}\ H_2SO_4\right)$ nach dem Zentrifugieren (siehe Lichtbild 7) keine so starke Zertrümmerung als die von Lichtbild 3 und 4, deren Zertrümmerungsprodukt auf Lichtbild 5 wiedergegeben ist.

Für die Niederschlagsvolumina gilt durchgehend, dass sie umso kleiner sind, je stabiler die Fällungen aussehen.

2 b. **Zusatz von HNO_3 verschiedener Konzentration.**

Konz. der H_2SO_4	Konz. der HNO_3	Niederschlagsvolumen		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor u. nach dem Zentrifugieren			
				kalte Fällung		heisse Fällung	
		kalte Fällung	heisse Fällung	vorher	nachher	vorher	nachher
1 n	1 n	29,0	20,0				
$\frac{n}{8}$	$\frac{n}{4}$	25,0	19,5				
$\frac{n}{32}$	1 n	16,0	17,0				
0	$\frac{n}{64}$	34,0	21,5				

Als Lösung dient wieder 10 ccm $\frac{n}{64}\ BaCl_2$, sodass das Niederschlagsvolumen bei allen Versuchen vergleichbar ist.

Die Ergebnisse stimmen quantitativ mit denen bei HCl-Zusätzen gewonnen überein, sowie bezüglich des Kristallhabitus als auch der Niederschlagsvolumina; dagegen fällt die Änderung der HNO_3-Konzentration stärker ins Gewicht als eine entsprechende Änderung der HCl-Konzentration. Durchschnittlich

wurde bei den Fällungen mit HNO_3-Zusatz eine etwas grössere Stabilität der Kristalle beobachtet, als bei denen mit HCl-Zusatz.

2 c. Zusatz von CH_3COO-H verschiedener Konzentration.

Die Änderung der Konzentrationen der CH_3COOH bringen nur undeutliche Veränderungen im Kristallhabitus mit sich. Bei manchen Reihen zeigt sich andeutungsweise ein ähnliches Verhalten wie bei HNO_3-Zusatz od. HCl-Zusatz. Die aus essigsaurer Lösung erhaltenen Kristalle zeigten fast durchweg den Charakter von Wachstumsformen. Die Gebilde waren dünn, durchscheinend und stark verzweigt. Sie erinnern an die Gebilde, wie sie im Lichtbild 6 wiedergegeben werden. Die Niederschlagsvolumina sind gemäss der Instabilität der Kristallindividuen sehr gross. Z. B.

Konz. der H_2SO_4	Konz. der CH_3COOH	Niederschlagsvolumen	
		kalte Fällung	heisse Fällung
1 n	1 n	42,0	45,0
$\frac{n}{32}$	$\frac{n}{4}$	35,0	40,0

Bemerkenswert ist, dass das Volumen bei heisser Fällung grösser ist als bei kalter, was nicht aus dem Kristallhabitus erklärt werden kann.

2 d. Zusatz von $NaNO_3$ und Änderung dessen Konzentration.

Konz. der H_2SO_4	Konz. der $NaNO_3$	Niederschlagsvolumen		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor u. nach dem Zentrifugieren			
				kalte Fällung		heisse Fällung	
		kalte Fällung	heisse Fällung	vorher	nachher	vorher	nachher
$\frac{n}{32}$	1 n	175	—				
»	$\frac{n}{4}$	290	—				
»	$\frac{n}{16}$	350	—				
»	$\frac{n}{64}$	375	—				

Bei Zusatz von $NaNO_3$ zeigte sich quantitativ genau dieselbe Erscheinung wie bei Zusatz von HNO_3 gleicher Konzentration. Allgemein waren jedoch die Kristalle weniger stabil und trugen vielfach den Charakter von Wachstumsformen. Die Lichtbilder 10—13 geben den Kristallhabitus des Niederschlags wieder, wenn die Konzentration des $NaNO_3$-Zusatzes abnimmt $\left[2\text{ n}, \frac{n}{2}, \frac{n}{10}\text{ u. }\frac{n}{64}\right]$, bei sonst gleichen Fällungsbedingungen.

2 e u. f. Zusatz von KNO_3 und NH_4NO_3.

Ersatz der $NaNO_3$ durch KNO_3 und NH_4NO_3 brachte keine bemerkenswerte Änderung hervor.

2 g. Zusatz von NaCl verschiedener Konzentration.

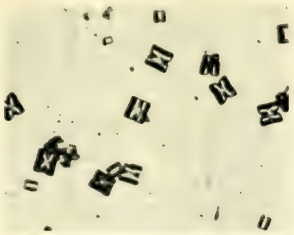
Der mikroskopische Befund bei Fällungen mit Zusatz von NaCl ergab analoge Kristallbildungen wie bei Zusatz von HCl.

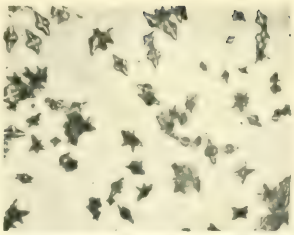
2 h. Fällung mit K_2SO_4 ohne HCl-Zusatz.

Bei Fällungen mit K_2SO_4 zeigten sich im Gegensatz zu Fällungen mit H_2SO_4 äusserst instabile, stark verzweigte Formen, die beim Zentrifugieren zu unregelmässigen Klümpchen zusammengeballt wurden (vergl. Lichtbild 8 u. 9). Auffallend ist der Unterschied im Niederschlagsvolumen zwischen kalter und heisser Fällung, zumal der heissgefällte Niederschlag hier ein grösseres Volumen einnimmt als der bei kalter Fällung erhaltene. Z. B.

Konzentration der K_2SO_4	Niederschlagsvolumen bei	
	kalter Fällung	heisser Fällung
1 n	39,5	65,0
$\frac{n}{32}$	32,0	60,0

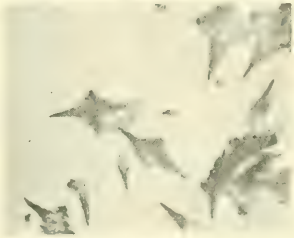
1 (heiss)





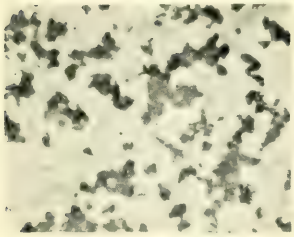
2 (kalt)

3

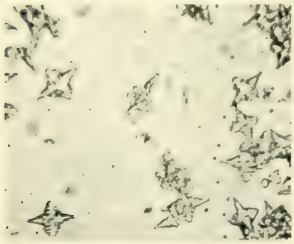


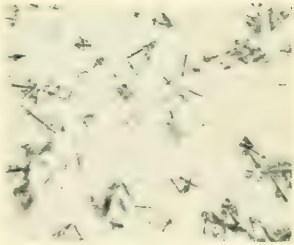
4

5



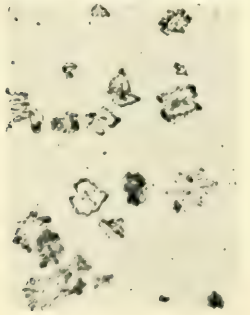
6

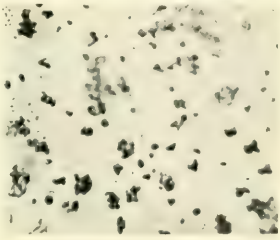




7

8





9

$Ba\,SO_4$

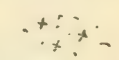
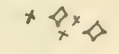
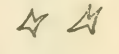
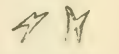
Vergrösserung 200 fach.

Centraltryckeriet Esselte A.-B. Stockholm

II. Bei den folgenden Versuchen ist die Schwefelsäure die Lösung und wird durch $BaCl_2$ mit oder ohne Zusatz gefällt.

1. Veränderung der Konzentration der $BaCl_2$. Kein Zusatz.

Es wird sowohl $\frac{n}{64}$ als auch $\frac{n}{32}$ H_2SO_4 gefällt. Von der Volumensbestimmung wird hier abgesehen, haben wir ja aus den vorigen Versuchen erfahren, wie sich das Volumen mit dem Kristallhabitus verändert. Die Kristalle haben folgendes Aussehen:

Konz. der $BaCl_2$	$\frac{n}{64}$ H_2SO_4		$\frac{n}{32}$ H_2SO_4	
	kalte Fällung	heisse Fällung	kalte Fällung	heisse Fällung
2 n				
$\frac{n}{2}$				
$\frac{n}{8}$				
$\frac{n}{32}$				
$\frac{n}{64}$				

Bei der höchsten Konzentration der $BaCl_2$-Lösung fiel der Niederschlag als äusserst feines Pulver. Die Form der einzelnen Körnchen konnte unter dem Mikroskop bei 120-fache Vergrösserung nicht festgestellt werden [bei 700-facher Vergrösserung konnte man einzelne Sternchen wahrnehmen]. Bei geringerer Konzentration bilden sich sternchenförmige Kriställchen, die bei der Fällung in der Hitze einen noch stabileren Charakter zeigten als bei Fällung in der Kälte.

2. Zusatz von HCl verschiedener Konzentration.

Gefällt wird sowohl $\frac{n}{64}$ wie auch $\frac{n}{32}$ H_2SO_4. Fällungsmittel ist $BaCl_2$ + HCl-Zusatz. Sowohl die Konzentration der $BaCl_2$-

Lösung als auch die HCl-Lösung ist variiert $\left(BaCl_2 \text{ von } 2\,n - \frac{n}{32}\right.$, $\left.HCl \text{ von } 2\,n - \frac{n}{32}\right)$.

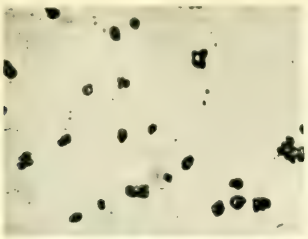
Der Zusatz von HCl machte sich erst bei geringerer Konzentration der BaCl-Lösung bemerkbar und zwar in der selben Weise wie bei Fällung mit H_2SO_4, d. h. *die Stabilität der Kristalle nahm mit der Konzentration der* HCl *ab. Ebenso nimmt* auch hier *mit Abnahme der Konzentration der* $BaCl_2$ *die Stabilität der Kristalle zu.* Dies zeigt sich sowohl bei Fällung von $\frac{n}{64}$ und $\frac{n}{32}$ H_2SO_4. Auffallend gross ist der Unterschied im Kristallhabitus zwischen der Fällung in der Hitze und in der Kälte, wie es bei den meisten Fällungen dieser Reihe beobachtet wurde (vergleiche Lichtbild 1 mit 2). Mann kommt hier schon zu sehr einfachgeformten, stabilen Kristalle, wie sie im Lichtbild 1 wiedergegeben werden.

III. Im Gegensatz zu den eben geschilderten Versuche wird jetzt die HCl zur H_2SO_4 zugesetzt und mit reiner $BaCl_2$-Lösung gefällt. Im Vergleich zu den vorigen Versuchen ist der Unterschied im Kristallhabitus im allgemeinen geringfügig, nur bei Anwendung von $\frac{n}{16}$ und $\frac{n}{64}$ $BaCl_2$-Lösung zeigen sich bei den Fällungen in der Hitze bemerkenswerte Unterschiede. Vergleiche hierzu das Lichtbild 1 mit 14. Lichtbild 1 gibt den Kristallhabitus wieder, wenn HCl zur $BaCl_2$ zugesetzt wird, Lichtbild 14 wenn HCl zur H_2SO_4 zugesetzt wird; die übrigen Fällingsbedingungen sind konstant.

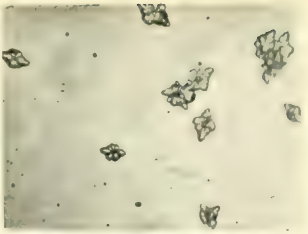
Die Bilder 14—18 geben die Formen bei Änderung des HCl-Zusatzes von $\left(1\,n, \frac{n}{2}, \frac{n}{4}, \frac{n}{8} \text{ u. } \frac{n}{16}\right)$ wieder. Der Übergang von kompakten, charakteristisch geformten Kristalle zu lockeren, in stabilen, verzweigten Kristallindividuen ist bei dieser Reihe besonders gut zu sehen.

Die Kristallisationsversuche zeigten:

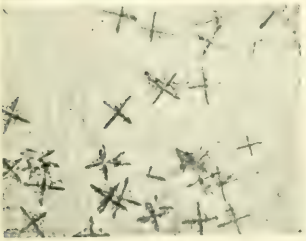
1. Der Habitus der ausfallenden $BaSO_4$-Kristalle variiert sehr stark mit Änderung der Konzentration der reagierenden Stoffe, sowie mit Art und Konzentration der Zusätze.



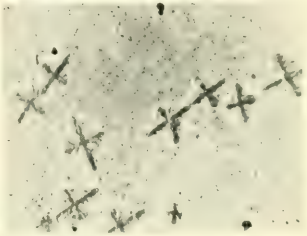
10



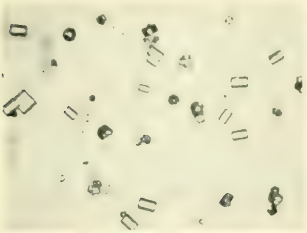
11



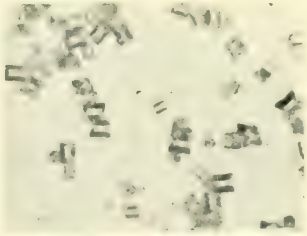
12



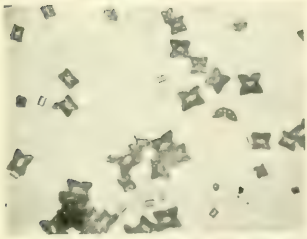
13



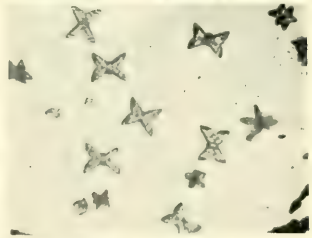
14



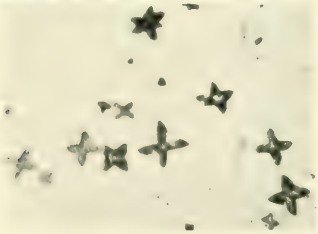
15



16



17



18

Ba SO_4

Vergrösserung 200 fach.

Centraltryckeriet Esselte A.-B., Stockholm

2. Die mikroskopische Beurteilung der Stabilität der Kristallkörner gibt brauchbare Anhaltspunkte über das Verhalten beim Zentrifugieren und zwar gilt: Je verzweigter und instabiler die Kristalle aussehen, desto stärker ist die Zertrümmerung beim Zentrifugieren, desto grössere Volumina werden erhalten und desto länger muss man zentrifugieren, bis Volumenkonstanz erreicht ist. Das umgekehrte findet bei stabilen, kompakten Niederschlägen statt.

Auf Grund der mikroskopischen Beobachtungen wurde deshalb für die weitere Untersuchung diejenige Fällungsmethode ausgesucht, welche für die Zentrifugenmethode am geeignetsten schien.

Nähere Untersuchung einiger ausgewählten Fällungen.

Bei der Wahl des Niederschlags sind folgende Gesichtspunkte miteinander im Einklang zu bringen:

1.) Gute Reproducierbarkeit des Endvolumens wird durch einfache und gleichmässige Kristalle gewährleistet.

2.) Möglichste Unabhängigkeit der Reproducierbarkeit von den Fällungsbedingungen.

3.) Schnelle und gut ausführbare Fällungen gestatten die Fällung unmittelbar in den Zentrifugiergefässen und in der Kälte.

4.) Gutes und schnelles Absitzen des Niederschlags verlangt die Verwendung grosser und kompakter Kristalle.

5.) Kurze Zentrifugierdauer erfordert stabile Kristalle, die beim Zentrifugieren keinen Zertrümmerungsprocess durchmachen.

6.) Möglichst grosses Volumen des Niederschlags erhöht die relative Ablesegenauigkeit.

Ein Teil der nach diesen Gesichtspunkten ausgesuchten Niederschläge sind in Tabelle II auf Reproducierbarkeit des Endvolumens geprüft. Die Zahlen der Niederschlagsvolumina zeigen nur für die letzte Fällung (vergl. Lichtbild 14) gute Übereinstimmung des Endvolumens.

Dagegen wurden durchweg keine befriedigende Werte bei sehr feinkörnigen Niederschlägen erhalten, insbesondere weil es unmöglich war, den gesamten Niederschlag restlos in die Kapillare zu befördern, trotzdem verschiedene Methoden der Überführung dazu benutzt wurden, z. B. unmittelbare Fällung in den Zentrifugiergefässen, vorausgehendes Verdichten des Niederschlages in gewöhnliche Zentrifugierröhren (also die Methode HAMBURGER's), heftiges Schütteln des Niederschlages, wieder-

Tabelle II.

Versuche, ob gleiche Substanzmenge gleiche Volumina ergibt.

(Fällung: Bei Nr. 1 u. 2: 10 ccm $\frac{n}{35}$ H_2SO_4 mit 5 ccm $\frac{n}{8}$ $BaCl_2$ + 5 ccm 2 n HCl gefällt; bei Nr. 3 u. 4: 5 ccm $\frac{n}{17,5}$ H_2SO_4 + 5 ccm $\frac{2}{n}$ HCl mit 10 ccm $\frac{n}{16}$ $BaCl_2$ gefällt.)

Nr.	Versuchsreihe	Ungefähre Zentrifugierdauer in Stunden	Niederschlagsvolumen in den Röhren				Mikroskopische Bilder des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren		Bemerkungen zur Fällung
			1	2	3	4	vorher	nachher	
1	Fällung in der Kälte; HCl zur $BaCl_2$	3/4	65,5 67,0	64,5 65,0	63,5 65,0	63,0 64,5	Lichtbild 2		Niederschlag setzt sehr langsam ab und bleibt am Glase haften.
2	Heiss gefällt; HCl zur $BaCl_2$	1/4	47,5 48,5	47,5 49,0	45,5 47,0	44,0 46,0	Lichtbild 1		Niederschlag setzt sehr schnell ab u. bleibt nicht am Glase haften.
3	Kalt gefällt; HCl zur H_2SO_4	1/2	65,5 59,0 61,0 60,0	63,5 58,0 61,5 60,0	60,5 57,5 60,5 59,0	60,0 57,5 66,0 58,5	Lichtbild 2		Niederschlag setzt langsam ab und bleibt am Glase haften.
4	Heiss gefällt; HCl zur H_2SO_4	1/4	42,0 41,5 41,5 41,5	41,5 41,5 41,5 41,5	41,5 41,5 41,5 41,5	41,0 40,5 41,0 41,0	Lichtbild 14		Sitzt ziemlich schnell ab. Der am Glase haftende Niederschlag kann mit dem Gummiwischer gelöst werden.

holtes Loslösen der am Glase haftenden Niederschlagsteilchen mit einem Gummiwischer.

Genauere Prüfung der ausgesuchten Fällung.

Für die ferneren Untersuchungen wurde nur noch die auf Tabelle II in der letzten Zeile angegebene Fällung benutzt. Diese bezüglich des Volumens gut reproducierbare Niederschläge zeigten keinerlei Zertrümmerung der Kristalle nach dem Zentrifugieren, auch war es möglich, durch Schütteln und Reiben mit dem Gummiwischer den Niederschlag quantitativ in die Kapillare zu bringen; die Zentrifugierdauer bis zu einem konstanten Volumen war sehr kurz und betrug nur $^1/_4$ Stunde.

Die Fällung wurde zu folgenden Versuchen benutzt:

1. Ergibt die n-fache Gewichtsmenge des Niederschlags auch das n-fache Volumen?
2. Innerhalb welcher Grenzen darf die Konzentration der beteiligten Stoffe variiert werden, ohne dass die Fällung unbrauchbar wird?

1. *Versuche, ob n-faches Gewicht Substans n-faches Volumen ergibt.*

Die Fällung geschah so: 1 Vol. $\frac{n}{17{,}5}$ H_2SO_4 + 1 Vol. 2 n HCl in der Hitze gefällt mit 2 Vol. $\frac{n}{16}$ $BaCl_2$. So war bei allen Versuchen die Konzentrationen der beteiligen Stoffe dieselbe, also auch die Konzentration der H_2SO_4. Als Resultat erhielten wir folgendes:

Angewandte ccm	Substanzmenge: mg SO_4''	Experimentell ermittelte Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$	Berechnete Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$	Absoluter Fehler in	
				Niederschlagshöhe	mg SO_4''
3	4,11	13,0	12,9	+ 0,1	+ 0,034
4	5,48	17,0	17,2	− 0,2	− 0,07
5	6,86	21,5	21,5	—	—
8	10,97	34,5	34,4	+ 0,1	+ 0,034
9	12,34	38,5	38,7	− 0,2	− 0,07
10	13,71	43,0	43,0	—	—
11	15,08	47,5	47,3	+ 0,2	+ 0,07
12	16,45	51,5	51,6	− 0,1	− 0,034

Es ergibt sich, dass die Niederschlagshöhe der angewandten $BaSO_4$-Menge proportional ist und somit ist die erste Bedingung für die Brauchbarkeit des Niederschlags erfüllt.

2. *Versuche, wie sich das Niederschlagsvolumen mit der Konzentration der beteiligten Stoffe ändert.*

a. Änderung der Konzentration der $BaCl_2$-Lösung.

Bereits bei $\frac{n}{12}$ $BaCl_2$ wächst das Niederschlagsvolumen über den Ablesefehler heraus und bei $\frac{n}{8}$ $BaCl_2$ werden auch die einzelnen Werte unter sich schlecht reproducierbar. Die Änderung des Kristallhabitus der mit $\frac{n}{14} - \frac{n}{8}$ $BaCl_2$ gefällten Niederschläge entsprechen ungefähr den Lichtbildern 14, 15 und 16.

Die Fällung geschah so: 5 ccm $\frac{n}{12{,}5}$ H_2SO_4 (= 13,7 mg SO_4'') + 5 ccm 2 n HCl bei Wasserbadtemperatur gefällt mit 10 ccm x n $BaCl_2$ von Wasserbadtemperatur.

Konz. d. $BaCl_2$	Abgel. Niederschlagshöhe	Berech. Niederschlagshöhe	Absoluter Fehler in mg SO_4''	Mikroskopisches Bild des Niederschlags
$\frac{1}{16}$ n	43,0	43,0	—	
$\frac{1}{14}$ n	43,0	43,0	—	
$\frac{1}{12}$ n	44,0	43,0	+ 0,34	
$\frac{1}{8}$ n	46,0	43,0	+ 1,02	

Es ergibt sich, dass die Konzentration der $BaCl_2$-Lösung $\frac{n}{16} - \frac{n}{14}$ sein soll.

b. Änderung der Konzentration der HCl.

Fällung: 5 ccm $\frac{n}{17{,}5}$ H_2SO_4 (= 13,7 mg SO_4'') + 5 ccm x n HCl gefällt bei Wasserbadtemperatur mit 10 ccm $\frac{n}{16}$ $BaCl_2$.

Konz. d. HCl	Abgel. Niederschlagshöhe	Berech. Niederschlagshöhe	Absoluter Fehler in mg SO_4''	Mikroskopisches Bild des Niederschlags
2 n	43,0	43,0	—	
1 n	43,0	»	—	
$\frac{2}{3}$ n	43,0	»	—	
$\frac{1}{2}$ n	47,5—50,5	»	0,85— 2,55	
$\frac{1}{3}$ n	55,0—59,0	»	4,08— 5,44	
$\frac{1}{4}$ n	66,5—61,0	»	6,12— 7,99	
$\frac{1}{8}$ n	71,0—79,5	»	9,54—12,41	

Die Konzentration des Salzsäurezusatzes darf von 2 n — $\frac{2}{3}$ n variieren. Bei $\frac{1}{2}$ HCl setzt aber eine sprunghafte Änderung sowohl im absoluten Werte des Niederschlagvolumens, als auch in der Reproducierbarkeit desselben ein. Der Kristallhabitus der Fällungen mit HCl-Zusatz von 2 n — $\frac{n}{8}$ HCl entspricht den Lichtbildern 14—18.

c. Änderung der Konzentration der Schwefelsäure.

Fällung: 5 ccm $\frac{x}{n}$ H_2SO_4 + 5 ccm 2 n HCl bei Wasserbadtemperatur gefällt mit 10 ccm $\frac{n}{16}$ $BaCl_2$.

Konz. d. H_2SO_4	mg SO_4''	Berechnete u. abgelesene Niederschlagshöhe		Fehler in mg SO_4''
$\frac{n}{17,5}$	13,7	43,0	43,0	—
$\frac{n}{19,2}$	12,1	38,0	38,0	—
$\frac{n}{23,5}$	10,2	32,0	34,0	0,68
$\frac{n}{35,6}$	6,75	21,0	24,0	1,02

Es zeigt sich also bereits bei $\frac{n}{26}$ H_2SO_4 eine Zunahme im Niederschlagsvolumen, auch ist hier die Reproducierbarkeit nicht sehr gut. Bei $\frac{n}{12}$ H_2SO_4 finden wir dasselbe im erhöhten Masse.

Der Kristallhabitus entspricht den Lichtbildern 14, 15 und 16. Man erkennt, dass die Reproducierbarkeit des Endvolumens umso schlechter wird, je voluminöser und verzweigter die Kristallindividuen aussehen.

Arbeitsvorschrift für die SO_4''-Bestimmung.

Gut reproducierbare Werte für die SO_4-Bestimmung erhält man bei Einhaltung folgender Fällungsbedingungen:

Die zu fällende H_2SO_4 soll eine Konzentration von $\frac{n}{18} - \frac{n}{20}$ haben. Dazu gibt man das gleiche Volumen $2\,n - \frac{2}{3}\,n$ HCl, erhitzt auf dem Wasserbade und gibt nun mit der vorgewärmten Pipette das doppelte Volumen einer auf dem Wasserbad erwärmten $BaCl_2$-Lösung von $\frac{n}{16} - \frac{n}{14}$ in dünnem Strahle zu.

Die ausgearbeitete Bestimmungsmethode ist also nur dann brauchbar, wenn die zu bestimmende Schwefelsäure eine bestimmte Konzentration besitzt, die nur in ganz engen Grenzen variieren darf. So muss man bei der SO_4''-Bestimmung zuerst Vorprüfungen ausführen, wodurch die Analysierzeit verlängert wird.

V. Sedimetrische Bestimmung des $Ca^{\cdot\cdot}$ als CaC_2O_4.

TREADWELL (27) und andere (28, 29) haben gefunden, dass die Kristalle von Kalziumoxalat verschieden ausfallen, je nachdem die Lösung sauer, neutral oder alkalisch ist, heiss oder kalt gefällt wird. Die entstehende Fällung besteht entweder aus Kalziumoxalat-Monohydrat oder Kalziumoxalat-Trihydrat.

In der Arbeit von ERDENBRECHER (30) findet man zwei Mikrophotographien von CaC_2O_4. Das eine Bild zeigt den Kristallhabitus bei Fällung aus essigsaurer Lösung, das andere den aus alkalischer Lösung. Man sieht, dass aus alkalischer

Lösung äusserst kleine, undeutlich geformten Kristallindividuen fallen, während aus essigsaurer Lösung ein Niederschlag entsteht, der sich aus kompakten Kristallen zusammensetzt.

Es war deshalb notwendig *Versuche über den Einfluss der verschiedenen Lösungs-Konzentrationen und Lösungsgenossen auf die Fällung von* CaC_2O_4 anzustellen.

Bei allen folgenden Versuche wird die Calciumlösung ohne oder mit Zusatz in Zentrifugiergefäss mit reiner $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung gefällt.

Es wurde variiert:

I. Konzentration der Ca-Acetat-Lösung (Abgekürzt als $CaAz_2$).

II. Konzentration der $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung.

III. Art der Lösungsgenossen (a. NH_4OH, b. CH_3COOH, c. NH_4Cl, d. NH_4NO_3, e. $NaNO_3$, f. $(CH_3COO)_2Ca$, g. C_2H_5OH).

IV. Konzentration der Lösungsgenossen.

V. Temperatur (Wasserbad und Zimmertemperatur).

Wie bei der Fällung von $BaSO_4$ studierten wir den Einfluss dieser verschiedenen Fällungsbedingungen auf:

1). Den Kristallhabitus

2). das Volumen beim Zentrifugieren

3). den beim Zentrifugieren durchgemachten Zertrümmerungsprocess.

I. Konzentrationsänderung der $CaAz_2$-Lösung bei Abwesenheit weiterer Lösungsgenossen.

Mit Abnahme der Ca-Konzentration wird der Kristallhabitus bestimmter; bei ganz niederer Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ sind die Formen wieder völlig unbestimmt. Ein Wachsen der Kristalle nach dem Fällen ist nur selten zu beobachten. Bei heisser Fällung gibt es durchweg grössere und stabilere Formen, die wahrscheinlich aus $CaC_2O_4 . 1 H_2O$ bestehen.

Was *das Niederschlagsvolumen* anbelangt, so *ist* dieses *bei Fällung aus der verdünnteren* $Ca^{\cdot\cdot}$*-Lösung relativ kleiner als bei Fällung aus der konzentrierteren; ebenso ist das Niederschlagsvolumen bei heisser Fällung bei weitem kleiner, als das bei kalter Fällung erhaltene.* Beide Tatsachen lassen sich aus der kompakteren und stabileren Form der Kristalle bei heisser Fällung oder bei Fällung aus der verdünnteren Lösung erklären. So ist denn auch der beim Zentrifugieren durchgemachte Zer-

trümmerungsprocess bei kalter Fällung deutlicher bemerkbar als bei heisser Fällung. Der absolute Fehler in Niederschlagsvolumen ist mit wenigen Ausnahmen sehr gross, was sich aus den verzweigten, ungleichgrossen Kristallindividuen, die für CaC_2O_4 typisch sind, erklären lässt.

Eine Zusammenfassung der ausgeführten Versuche gibt folgende Tabelle. Die Ca-Lösungen sind in allen Fällen durch $\frac{n}{8}$ $(NH_4)_2$—C_2O_4-Lösung gefällt; die Niederschlagshöhen sind Vergleichswerte.

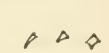
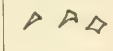
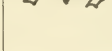
Konz. der Ca	Niederschlagshöhe in mm/2		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren			
	kalte und heisse Fällung		kalte Fällung		heisse Fällung	
			vorher	nachher	vorher	nachher
$\frac{n}{10}$	—	—		—		—
$\frac{n}{100}$	34,0	25,0				
$\frac{n}{200}$	31,5	15,5				
$\frac{n}{400}$	—	—		—		—

II. Änderung der Konzentration der $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung.

Mit Abnahme der $(NH_4)_2C_2O_4$-Konzentration werden die Kristalle stabiler und kompakter und zwar macht sich die Wirkung der Verdünnung der $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung um so mehr bemerkbar, je verdünnter die $CaAz_2$-Lösung ist. Eine Regelmässigkeit im Niederschlagsvolumen ist insofern zu erkennen, *dass bei kalter Fällung das Volumen um so grösser ist, je verdünnter das Fällungsmittel ist.* Bei heisser Fällung lässt sich dagegen eine Regelmässigkeit nicht erkennen.

Bei Fällung mit $\frac{n}{8}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ sind die Niederschlagshöhen von kalter und heisser Fällung beinahe gleich, bei Fällung mit $\frac{n}{128}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ ist die Niederschlagshöhe bei heisser Fällung

[100 ccm $\frac{n}{200}$ $CaAz_2$-Lösung ist mit 10 ccm x n $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt.]

Konz. der $(NH_4)_2C_2O_4$	Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren			
	kalte und heisse Fällung		kalte Fällung		heisse Fällung	
			vorher	nachher	vorher	nachher
$\frac{n}{2}$	26,0	25,0				
$\frac{n}{8}$	31,5	15,5				
$\frac{n}{32}$	35,0	21,0				
$\frac{n}{128}$	42,5	17,5				

weniger als die Hälfte der von der kalten Fällung. Man kann daraus schliessen, dass sich bald 3-Hydrate, bald eine Mischung von 1- u. 3-Hydrat, bald nur 1-Hydrat bildet. Wahrscheinlich sind die stabilen, einfachen Formen, wie sie oft bei heisser Fällung entstehen, 1-Hydrat.

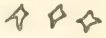
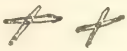
Die grössere Stabilität der Kristalle bei Fällung mit der verdünnteren $(NH_4)_2C_2O_4$ erkennt man deutlich an dem Grad der Zertrümmerung nach dem Zentrifugieren. Die Formen sind um so besser erhalten, je verdünnter das Fällungsmittel war.

III a. Zusatz von Ammoniak verschiedener Konzentration.

Aus stark ammoniakalischer Lösung fallen durch konzentrierte $(NH_4)_2C_2O_4$ sowohl bei kalter als auch bei heisser Fällung nur ganz feinkristallinische oder amorphe, für die sedimetrische Methode unbrauchbare Niederschläge. Bei Fällung mit verdünnterer $(NH_4)_2C_2O_4$ werden auch aus ammoniakalischer Lösung deutliche Kristallindividuen erhalten; man erkennt, *dass die Kristalle um so kompakter werden, je weniger ammoniakalisch die Lösung ist.* Dies ist bei Fällung mit der verdünnten $(NH_4)_2C_2O_4$ deutlicher zu sehen. Das Niederschlagsvolumen lässt keine Regelmässigkeit erkennen.

III b. **Zusatz von Essigsäure verschiedener Konzentration.**

Eine Änderung in der Konzentration der Essigsäure ist auf den Kristallhabitus ohne grossen Einfluss. Im Vergleich mit den Fällungen aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung erhält man aus essigsaurer Lösung deutlichere Kristallindividuen. Z. B.

Lösung:	kalte und heisse Fällung:	
Ammoniakalisch		
Neutral		
Essigsaure		

Die übrigen Fällungsbedingungen sind konstant.

III c. **Zusatz von NH_4Cl verschiedener Konzentration.**

10 ccm Lösung (an $Ca^{..}$ $\frac{n}{200}$ und an NH_4Cl x n) gefällt mit 10 ccm $\frac{n}{32}$ $(NH_4)_2C_2O_4$.

Konz. der NH_4Cl	Niederschlagsvolumen in mm/2 kalte und heisse Fällung		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren			
			kalte Fällung		heisse Fällung	
			vorher	nachher	vorher	nachher
2 n	13,5	15,5				
n 2	20,5	14,5				
n 8	35,5	20,5				
n 32	40,5	19,0				
0	35,0	21,5				

Mit Abnahme der NH_4Cl-Konzentration werden die Kristalle labiler und verzweigter. Vergleiche Tabelle und Lichtbilder 19—28. 19, 21, 23, 25 und 27 kalte Fällung, die übrigen heisse Fällung. Auf den Lichtbilder sieht man das Entstehen der verzweigten labilen Formen aus den einfachen und kom-

pakten Kristallindividuen, wie sie aus einer Lösung, die viel NH_4Cl enthält, erhalten werden. Während z. B. die Kristalle von Bild 20 (2 n an NH_4Cl) unverzweigte Stäbchen zeigen, ist bei denen von Bild 22 (1 n an NH_4Cl) schon eine Einbuchtung bemerkbar, und so die Formen zu den Kristallen von Lichtbild 24 und 26 $\left(\frac{n}{2} \text{ und } \frac{n}{10} NH_4Cl\right)$ vorgebildet. Während Bild 19 (2 n an NH_4Cl) einfache kompakte Kristalle zeigt, zeigt Bild 21 (1 n an NH_4Cl) bereits die Formen zu den Kristallen von Bild 23 und 25 $\left(\frac{n}{2} \text{ und } \frac{n}{10} NH_4Cl\right)$. Bild 27 und 28 gibt den Kristallhabitus bei Fällung ohne NH_4Cl-Zusatz wieder.

Was *das Niederschlagsvolumen* anbelangt, so *wird* dieses *um so grösser, je verdünnter die* NH_4Cl-*Lösung ist*, und zwar ist der Unterschied bei kalter Fällung bei weitem grösser als bei heisser. Die Reproducierbarkeit des Endvolumens ist bei allen Fällungen gleich schlecht, trotz der schönen gleichmässigen Formen bei Fällungen mit konzentrierter NH_4Cl. Ist die Lösung an NH_4Cl sehr konzentriert, so ist der Unterschied im spezifischem Gewicht zwischen dem Niederschlag und der Lösung so klein, dass sich der Niederschlag schwer zentrifugieren lässt. Die Kristalle aus verdünnterer NH_4Cl zeigen nach dem Zentrifugieren ganz ungleichmässige Zertrümmerungsprodukte, die wieder kein reproducierbares Endvolumen geben können.

III d. **Zusatz von NH_4NO_3 verschiedener Konzentration.**

Es zeigen sich ungefähr dieselben Bilder, wie bei Fällung mit Zusatz von NH_4Cl und Änderung dessen Konzentration.

III e. **Bei Ersatz des NH_4NO_3 durch $NaNO_3$**

lässt sich eine stärkere Wirkung des letzten Salzes bemerken.

III f. **Zusatz von CH_3COONa verschiedener Konzentration.**

Aus konzentrierter CH_3COONa-Lösung erhält man schöne, einfache Kristalle, die grösser sind als die bei Zusatz der andern Salze erhaltene. Sonst zeigt sich dieselbe Wirkung bei Änderung der Konzentration, wie wir schon früher bei den andern Zusätzen gesehen haben.

III g. **Aus alkoholischer Lösung**

fällt CaC_2O_4 nur in amorpher Form.

Die Resultate der Kristallisationsversuche können so zusammengefasst werden:

1.) Der Habitus der ausfallenden CaC_2O_4-Kristalle variiert sehr stark mit Änderung der Konzentrationen der reagierenden Stoffe, sowie mit Art und Konzentration der Zusätze.

2.) Die mikroskopische Beurteilung der Stabilität der Kristallkörner gibt brauchbare Anhaltspunkte über das Verhalten beim Zentrifugieren und zwar gilt: Je verzweigter und instabiler die Kristalle aussehen, desto stärker ist der Zertrümmerungsprocess beim Zentrifugieren, desto grössere Volumina werden erhalten und desto länger muss man zentrifugieren, bis Volumenkonstanz erreicht ist. Das umgekehrte findet bei stabilen, kompakten Niederschlägen statt.

3.) Sind die Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren von ungleicher Grösse, so sind die Volumina schlecht reproducierbar.

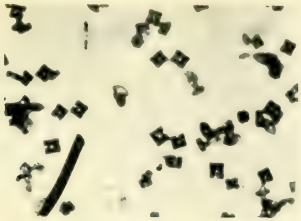
Genauere Untersuchung einiger Fällungen auf Reproducierbarkeit des Endvolumens.

Auf Grund der mikroskopischen Beobachtung der Kristalle wurde deshalb für die weitere Untersuchung diejenige Fällungen ausgewählt, welche für die sedimetrische Methode am geeignetsten schienen. Ein Teil der so ausgewählten Fällungen ist in Tabelle III auf Reproducierbarkeit des Endvolumens geprüft.

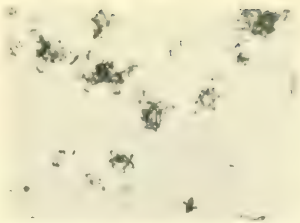
Als erste Fällung wurde die bei Zusatz von 2 n CH_3COONa erhaltene Fällung geprüft, da die Kristalle ein sehr stabiles Aussehen hatten, einfache Form und wenig Grössenunterschiede zeigten. Sie erwies sich jedoch für unsern Zweck als vollständig unbrauchbar, da der Niederschlag sich nicht quantitativ in die Kapillare zentrifugieren liess. Offenbar war das Verhältnis des specifischen Gewichtes von Niederschlag und Lösung ungünstig. Auch Zusatz von Alkohol, um das specifische Gewicht der Lösung herunterzudrücken führte nicht zum Erfolg.

Es wurde dann die Fällung mit $\frac{n}{2}$ CH_3COONa erprobt. Der Niederschlag lässt sich zwar besser zentrifugieren, doch ist die Reproducierbarkeit des Endvolumens schlecht; anscheinend

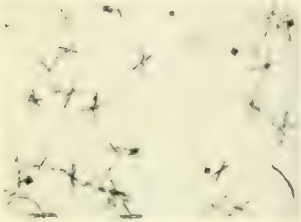
19



20

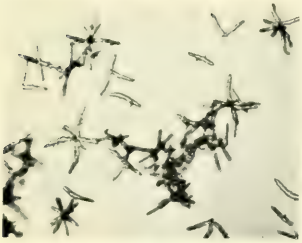


21



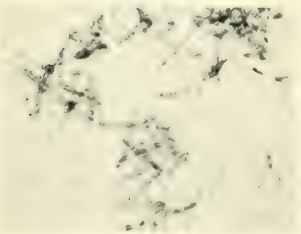
22

23

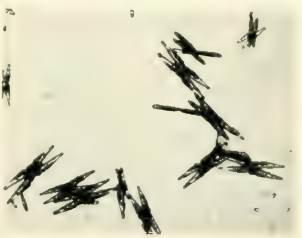


24

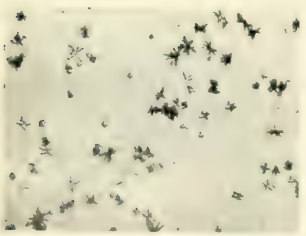
25



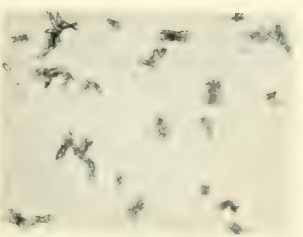
26



27



28



Kalte Fällung

Heisse Fällung

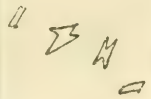
$Ca\,C_2\,O_4$

Vergrösserung 130 fach.

Cederquists Grafiska A.-B. Stockholm

Tabelle III.

Genauere Untersuchung einiger Fällungen auf Reproducierbarkeit des Volumens.

Nr.	Versuchsreihe	Ungefähre Zentrifugierdauer in Stunden	Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$ in den Röhren				Mikroskopische Bilder des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren		Bemerkungen zur Fällung
			1	2	3	4	vorher	nachher	
1	10 ccm $\frac{n}{200}$-$CaAz_2$ (neutral und an NaAz-$\frac{n}{2}$) mit 10 ccm $\frac{n}{32}$-$(NH_4)_2C_2O_4$ *heiss* gefällt	1/4	38,0 28,0	28,5 36,0	21,0 24,0	21,5 25,0			Niederschlag setzt sich sehr langsam ab, da die Lösung specifisch schwer ist.
2	10 ccm $\frac{n}{200}$-$CaAz_2$ (neutral und ohne Zusatz) mit 10 ccm $\frac{n}{32}$-$(NH_4)_4C_2O_2$ *heiss* gefällt	1/2	24,0 20,0 24,0 22,5	23,5 20,0 20,5 20,5	23,5 21,0 19,5 21,0	20,5 21,5 18,5 30,0			Niederschlag bleibt sehr am Glase haften.
3	10 ccm $\frac{n}{200}$-$CaAz_2$ ($\frac{n}{5}$ an CH_3COOH und an NH_4Cl) mit 10 ccm $\frac{n}{5}$-$(NH_4)_2C_2O_4$ *heiss* gefällt	1/2	19,5 17,0	17,0 19,0	17,5 17,5	18,5 18,5			Niederschlag setz sich schnell ab, bleibt aber sehr am Glase haften.
4	10 ccm $\frac{n}{200}$-$CaAz_2$ (an CH_3COOH-$\frac{n}{5}$ und an NH_4Cl-$\frac{n}{5}$) mit 10 ccm $\frac{n}{5}$-$(NH_4)_2C_2O_4$ *kalt* gefällt	1/2	32,0 31,5 32,5	31,5 32,5 31,5	32,0 32,0 32,0	32,5 31,5 31,5			Niederschlag bleibt nicht am Glase haften.

wird dies durch die im Niederschlag oft vorkommenden gekerbten Formen verursacht. Auch Fällung Nr. 2 (siehe Tabelle III) erwies sich als unbrauchbar. Der Niederschlag blieb sehr am Glase haften.

Mehr Erfolg hatten wir mit Fällung bei Zusatz von NH_4Cl und Essigsäure. Während die heisse Fällung mit $\frac{n}{5}$-$(NH_4)_2C_2O_4$ keine gut reproducierbare Endvolumina ergab, erhielten wir mit der kalten Fällung brauchbare Werte.

Genauere Prüfung der ausgesuchten Fällung.

Für die weitere Untersuchung wurde nur noch die Fällung 4 (siehe Tabelle III) benutzt. Wir suchten folgende Fragen zu beantworten:

1). Zeigt sich ein Unterschied im Kristallhabitus bei Änderung der Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren?

2). Wie lange muss man zentrifugieren, bis Volumenkonstanz erreicht ist?

3). Ergibt die n-fache Gewichtsmenge auch das n-fache Volumen?

4). Innerhalb welcher Grenzen darf die Konzentration der beteiligten Stoffe variiert werden, ohne dass die Fällung unbrauchbar wird?

1). *Änderung der Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren.*

Es wird 10 ccm Lösung $\left(\text{an } CaAz_2 \frac{n}{200}, \text{ an } CH_3COOH \frac{n}{5}\right.$ und an $\left.NH_4Cl \frac{n}{5}\right)$ in der Kälte gefällt mit $\frac{n}{5}$ $(NH_4)C_2O_4$.

Es wurde einmal nach 15 Minuten nach dem Fällen zentrifugiert, dann nach $^1/_2$, 2, 12 und endlich nach 24 Stunden. Es zeigt sich kein Unterschied im Niederschlagsvolumen, ob man nach 15 Minuten oder nach 24 Stunden nach dem Fällen zentrifugiert.

2). *Zentrifugier-Dauer und Volumen des Niederschlags.*

Zentrifugierdauer in Minuten	2,5	5	10	20	40	90
Niederschlagshöhe	36,0	34,0	33,0	32,5	32,5	32,5

Es ergibt sich, dass nach 20 Minuten Zentrifugierdauer Volumenkonstanz erreicht ist und dass auch bei viermal längerem Zentrifugieren sich das Volumen nicht mehr ändert.

3). *Versuche, ob n-fache Gewichtsmenge Substanz n-faches Niederschlagsvolumen ergibt.*

Die Fällung geschah so: 1 Vol. $\left(\text{an } CaAz_2 \frac{n}{200}, \text{an } CH_3COOH \frac{n}{5}\right.$ und $\left. NH_4Cl \frac{n}{5}\right)$ mit 1 Vol. $\frac{n}{5}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ bei Zimmertemperatur gefällt und nach $^1/_2$ Stunde zentrifugiert. Zentrifugierdauer ist $^1/_2$ Stunde.

Somit waren alle Konzentrationen konstant, also auch die der $CaAz_2$-Lösung. Das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengestellt; man ersieht, dass die Niederschlagshöhe der angewandten CaC_2O_4-Menge proportional ist.

Angewandte Menge ccm	Substanz in mg $Ca^{\cdot\cdot}$	Niederschlagshöhe		Absoluter Fehler in	
		ermittelt	berechnet	$\frac{mm}{2}$	$\frac{mg}{100}$ $Ca^{\cdot\cdot}$
2,5	0,22	9,0	8,0	+ 1,0	+ 3,0
5,0	0,45	16,5	16,0	+ 0,5	+ 1,5
7,5	0,67	23,0	24,0	− 1,0	− 3,0
10,0	0,90	31,5	32,0	− 0,5	− 1,5

4). *Innerhalb welcher Grenzen darf die Konzentration der beteiligten Stoffe variiert werden, ohne dass die Fällung unbrauchbar wird?*

a. Änderung der Konzentration der Essigsäure.

Die Konzentration der Essigsäure ist von $\frac{n}{10}$ — 1 n variiert. Es ergibt sich, dass es für das Volumen des Niederschlags gleichgültig ist, ob die Lösung an CH_3COOH $\frac{n}{10}$ od. $\frac{n}{2}$ ist. Bei 1 n Essigsäure erhält sich das Niederschlagsvolumen nur

ganz geringfügig. Bei den Kristallisationsversuchen hatten wir schon gefunden, dass sich der Kristallhabitus nur ganz geringfügig mit der Konzentration der Essigsäure ändert, woraus das Verhalten des Niederschlagvolumens erklärlich ist.

b. Änderung der Konzentration der $(NH_4)_2C_2O_4$.

Angewandt *0,9* mg $Ca^{\cdot\cdot}$.

Konz. der $(NH_4)_2C_2O_4$	Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$			Fehler vom Mittel in	
	Experimentell ermittelt		berechnet	$\frac{mm}{2}$	$\frac{mg}{100}$ $Ca^{\cdot\cdot}$
	zwischen	Mittel			
$\frac{n}{30}$	31,5—28,5	30,0	32,0	− 2,0	− 6,0
$\frac{n}{10}$	46,5—41,5	44,0	»	+12,0	+36,0
$\frac{n}{6}$	33,5—32,5	33,0	»	+ 1,0	+ 3,0
$\frac{n}{5}$	32,5—31,5	32,0	»	—	—
$\frac{n}{4}$	32,5—31,5	32,0	»	—	—
$\frac{n}{3}$	28,5—27,0	28,0	»	− 4,0	−12,0
$\frac{n}{2}$	27,0—25,5	26,0	»	− 4,6	−18,0

Die Änderung der Konzentration des Fällungsmittels hat also einen grossen Einfluss auf das Volumen des Niederschlags. Interessant ist das grosse Volumen des mit $\frac{n}{10}$ gefällten Niederschlags, während der mit $\frac{n}{20}$ und $\frac{n}{6}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällte Niederschlag ein kleineres Volumen einnimmt.

Reproducierbare Volumina bekommt man beim Fällen mit $\frac{n}{5}$ — $\frac{n}{4}$ $(NH_4)_2C_2O_4$.

c. Änderung der Konzentration des NH_4Cl.

Angewandt $o{,}9$ mg $Ca^{\cdot\cdot}$.

Konz. der NH_4Cl	Niederschlagshöhe in $\frac{mm}{2}$			Mittlerer Fehler in	
	Experimentell ermittelt		berechnet	$\frac{mm}{2}$	$\frac{mg}{100}$ $Ca^{\cdot\cdot}$
	zwischen	Mittel			
0	31,5—36,0	34,0	32,0	+ 2,0	+ 6
$\frac{n}{10}$	32,5—31,5	32,0	»	—	—
$\frac{n}{5}$	32,5—31,5	32,0	»	—	—
$\frac{2}{7{,}5}$ n	33,0—32,0	32,5	»	+ 0,5	+ 1,5
$\frac{2}{5}$ n	32,5—29,5	31,0	»	− 1,0	− 3

Es ist also für das Niederschlagsvolumen gleichgültig, ob die Lösung an NH_4Cl $\frac{n}{10}$ oder $\frac{2}{7{,}5}$ n ist. Bei $\frac{2}{5}$ n NH_4Cl wird die Reproducierbarkeit schlecht; das mittlere Volumen ist kleiner als mit der verdünnteren NH_4Cl. Enthält die Lösung kein NH_4Cl, so ist das mittlere Niederschlagsvolumen grösser und seine Reproducierbarkeit sehr schlecht.

d. Änderung der Konzentration des $Mg^{\cdot\cdot}$-Zusatzes.

Angewandt $o{,}9$ mg $Ca^{\cdot\cdot}$.

mg $Mg^{\cdot\cdot}$	Niederschlagshöhe		Absoluter Fehler in		Mikroskop. Bild des Niederschlags
	Experimentell ermittelt	Berechnet	Niederschlagshöhe	$\frac{mg}{100}$ Ca	
0	32,0	32,0	0	0	
0,95	32,0	»	0	0	
1,9	31,0	»	− 1,0	− 3,0	
2,5	29,0	»	− 3,0	− 9,0	

Man sieht, dass es auf das Niederschlagsvolumen keinen Einfluss hat, wenn die Konzentration an $Mg^{\cdot\cdot}$ nicht die an $Ca^{\cdot\cdot}$ überschreitet und dass bei höherer Konzentration das Volumen nicht wie erwartet grösser, sondern kleiner wird. $MgCl_2$-Zusatz übt also nur den Einfluss aus, dass er den Kristallhabitus kompakter macht.

e. Änderung der Konzentration des $Ca^{\cdot\cdot}$.

Fällung: 10 ccm Lösung (an $Ca^{\cdot\cdot}$ x n, an CH_3COOH $\frac{n}{5}$ und $\frac{n}{5}$ an NH_4Cl) bei Zimmertemperatur mit $\frac{n}{5}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt.

Konz. an $Ca^{\cdot\cdot}$	mg $Ca^{\cdot\cdot}$	Niederschlagsvolumen		Fehler in	
		beobachtet	berechnet	$\frac{mg}{100}$ $Ca^{\cdot\cdot}$	%
$\frac{n}{590}$	0,34	15,0	12,0	+ 9,0	25 %
$\frac{n}{444}$	0,45	16,0	16,0	—	0
$\frac{n}{222}$	0,90	32,0	32,0	—	0
$\frac{n}{178}$	1,12	48,0	40,0	+24,0	20 %

Es zeigt sich, dass die Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ von $\frac{n}{200}$ — $\frac{n}{400}$ variieren darf, dass aber bei Konzentrationen ausserhalb dieses Bereiches eine bedeutende Vergrösserung des Volumens eintritt; diese Volumina sind dann auch unter sich schlecht reproducierbar. Das Verhalten im Niederschlagsvolumen lässt sich aus dem Kristallhabitus des Niederschlags erklären; wir hatten bei den Kristallisationsversuchen gefunden, dass der Kristallhabitus mit Abnahme der Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ stabiler und kompakter wird, dass aber bei ganz niederer Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ der Kristallhabitus wieder labiler und damit das Niederschlagsvolumen grösser wird.

Da uns der Konzentrationsbereich von $\frac{n}{200}$ — $\frac{n}{400}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ zu klein schien, versuchten wir durch Anwendung von Röhren mit

weiterer Kapillaren eine Fällung zu finden, deren Reproducierbarkeit des Endvolumens nicht so sehr von der Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ abhängig war. Die Reproducierbarkeit wurde aber mit zunehmender Konzentration an $Ca^{\cdot\cdot}$ immer schlechter, so dass wir uns mit dem kleinen Bereich begnügen mussten.

Arbeitsvorschrift für die $Ca^{\cdot\cdot}$-Bestimmung.

Die zu-fällende Ca-Lösung ist an $Ca^{\cdot\cdot}$ $\frac{n}{200} - \frac{n}{400}$. Sie soll an NH_4Cl $\frac{n}{10} - \frac{2}{7{,}5}$ n sein und darf an CH_3COOH bis zu $\frac{2}{5}$ n sein. Die Lösung wird bei Zimmertemperatur mit dem gleichen Volumen $\frac{n}{5} - \frac{n}{4}$ $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt.

Bei der von uns verwandten Grösse der Versuchsgefässe sind folgende Mengen anzuwenden:

10 ccm Lösung (enthaltend 0,4—1 mg $Ca^{\cdot\cdot}$, an NH_4Cl $\frac{n}{10} - n\,\frac{2}{7{,}5}$ und an CH_3COOH bis zu $\frac{2}{5}$ n) gefällt bei Zimmertemperatur mit 10 ccm $\frac{n}{5} - \frac{n}{5}$ $(NH_4)_2C_2O_4$. Die Fällung wurde unmittelbar in den Zentrifugiergefässen ausgeführt und der Niederschlag nach 20 Minuten abzentrifugiert. Wird sofort abzentrifugiert, so kommt es oft vor, dass der Niederschlag im konischen Teil der Röhre stecken bleibt und nicht in die Kapillare geschleudert wird. Deshalb lockert man den im konischen Teil der Röhre befindlichen Niederschlag mit dem Platindraht auf, ohne dass man der gesamte Niederschlag in die Kapillare befördern braucht. Das Zentrifugieren ist nach einer halben Stunde beendigt.

VI. Sedimetrische Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4PO_4$.

Man findet viele Arbeiten über die Fällung von $MgNH_4PO_4$. Eine ältere zusammenfassende Arbeit ist die von KARL BUBE (31). Wichtig für unsere Methode ist daraus: Existenz zweier Hydrate, 1- u. 6-Hydrat. Fällt man bei ca. 100°, so hat man nach dem Abkühlen trotz stundenlangen Rührens mit der Gegenwart des

Monohydrats und seiner viel grösseren Löslichkeit zu rechnen. Die Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate unter Wasser ist 47—48°, in einer Mutterlauge, die $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 enthält höher. Die Löslichkeit der beiden Hydrate ist bei 25° je nach Zusammensetzung 0,08 — 0,135 g pr. Liter. Die Löslichkeit des NH_4MgPO_4 erniedrigen $Mg^{\cdot\cdot}$, OH, PO_4''', HPO_4''. Bei niedriger Konzentration drängt $NH_4^{\cdot}$ sie zurück, bei hoher Konzentration vermehrt es sie. Aussehen und Wassergehalt des bei verschiedener Temperatur gefällten Niederschlags:

bei	17°	39,6—40,4°	59,3—60,4°	78,9—80,1°	90—94°
	flockig	kristallinisch		grobkristallinisch	
% H_2O	6,128	6,042	6,010	5,505	1,045

Von den neueren Arbeiten wurde die von B. SCHMITZ (32) studiert:

Der Niederschlag fällt besser bei Anwesenheit von NH_4Az. Bei kalter Fällung keine befriedigenden Werte. Bei heisser Fällung keine Differenzen wenn man variiert: NH_4Az-Zusatz 1—5 g, langsameres od. schnelleres Zufliessenlassen von verd. NH_3, ohne od. mit nachheriger Übersättigung mit conz. NH_3. Nachteil, dass der Niederschlag sehr am Glase haftet; selbst Gummiwischer hilft oft nicht zum Erfolg.

Versuche über den Einfluss der verschiedenen Lösungskonzentrationen und Lösungsgenossen auf die Fällung von $MgNH_4PO_4$.

Aus den Versuchen mit $BaSO_4$ und CaC_2O_4 hatte sich ergeben, dass man für die sedimetrische Methode einen Niederschlag anstreben muss, der aus kleinen, gleichmässigen und einfachgeformten Kristallen besteht. Es wurde deshalb, ungeachtet ob die Fällung quantitativ ist, in einer Reihe von Reagensglasversuchen untersucht, welchen Einfluss auf den Kristallhabitus hat:

1. Temperatur (0°, 15°, 100°).
2. Konz. an $Mg^{\cdot\cdot}$ $\left(1\text{ n}, \frac{n}{10}, \frac{n}{50}, \frac{n}{100}\right)$.
3. Konz. und Art des Fällungsmittels:
   a. Na_2HPO_4 (0,75 n/0,5 n/0,25 n/0,1 n).
   b. $NaNH_4HPO_4$ $\left(2\text{ n}, 1\text{ n}, \frac{n}{2}, \frac{n}{10}\right)$.

4. Zusätze und Änderung deren Konzentration:
   a. NH_4Cl (2,5 n/1 n/0,25 n/0,1 n).
   b. NH_4Az » »
   c. NH_4OH (5 n/1,5 n/1 n/0,15 n/0,1 n/0,07 n).
   d. $NaNO_3$ (2,5 n/1 n/0,25 n/0,1 n).
   e. NH_4NO_3 » »
   f. Harnstoff » »
   g. Aceton und Alkohol.
5. Fäll- und Rührgeschwindigkeit.

1. Die bei Wasserbadtemperatur gefällten Kristalle sind durchweg stabiler und einfacher geformt, als die bei Zimmertemperatur oder 0° gefällten. Bei 0° entsteht ein Niederschlag von etwas labileren Kristallhabitus als bei Zimmertemperatur, doch ist der Unterschied sehr gering. Bei heisser Fällung entsteht der Niederschlag zuerst in Flocken und setzt sich dann mehr oder weniger schnell in kristalliner Form um. Siehe Tabelle IV.

2. Bei Abnahme der Konzentration an $MgCl_2$ bis zu $\frac{n}{10}$ $MgCl_2$ werden die Kristalle labiler, dann wieder stabiler, und zwar umso stabiler, je verdünnter die $MgCl_2$-Lösung ist. Doch sind die Kristalle aus $\frac{n}{100}$ $MgCl_2$ gefällt noch nicht so stabil, als die aus 1 n $MgCl_2$ gefällten. Siehe Tabelle IV.

3. *Änderung der Konzentration des Fällungsmittels.*

a. **Fällung mit Na_2HPO_4.**

Mit Abnahme der Konz. des Fällungsmittels werden die Kristalle kompakter und einfacher geformt.

b. **Fällung mit $NaNH_4HPO_4$.**

Je verdünnter die $NaNH_4HPO_4$-Lösung, desto stabiler werden die Kristalle. Kein Unterschied in der Stärke dieser Wirkung mit Veränderung der Konzentration der $MgCl_2$-Lösung. Im Vergleich mit a: Bei Fällung mit $NaNH_4HPO_4$ werden die Kristalle durchweg stabiler als bei Fällung mit Na_2HPO_4. Wirkung kann vielleicht durch die grössere Konz. an $NH_4^{\cdot}$ er-

klärt werden, da bei hoher Konz. an NH_4^+ $MgNH_4PO_4$ leichter löslich ist. Bei heisser Fällung gibt es oft übersättigte Lösungen. Lässt man die Lösung über Nacht sich langsam abkühlen, so bilden sich oft makroskopische Kristalle, die den NH_4Cl Kristallen ähnlich sind und wahrscheinlich aus $NH_4MgPO_4 \cdot 1\,H_2O$ bestehen.

4 a. *Untersuchung, welchen Einfluss Zusatz von* NH_4Cl *und Veränderung dessen Konzentration ausübt.*

Je konzentrierter der NH_4Cl-Zusatz, desto kompakter und stabiler werden die Kristalle, je weniger NH_4Cl, desto gefiederter werden die Formen und zwar ist der Unterschied bei der konzentrierteren $MgCl_2$-Lösung und Fällung in der Kälte deutlicher zu sehen. (Siehe Tabelle IV.)

b. **Dasselbe wie in a., nur statt NH_4Cl, NH_4Az.**

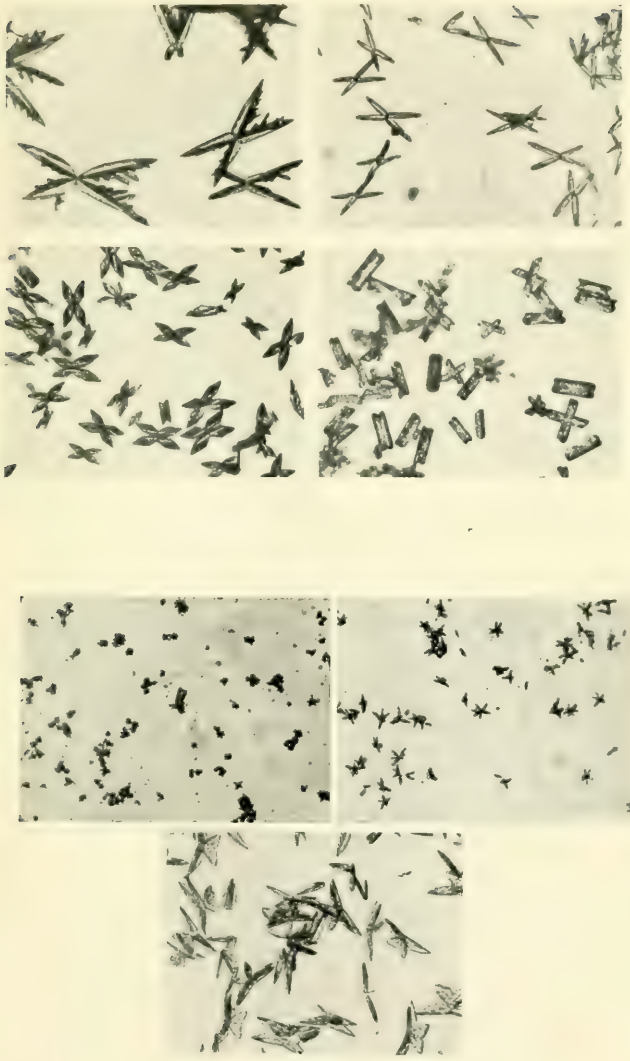
Wirkung von NH_4Az etwas stärker (da das Molekulargewicht von NH_4Az höher ist als das von NH_4Cl [137 gegen 53,5], ist die normale Lösung der ersteren konzentrierter, also der rein physikalische Einfluss grösser). Sonst sind dieselben Zusammenhänge zu erkennen wie bei a. Vergleiche Lichtbilder 29—32. $\left[\frac{n}{10}, \frac{n}{2}, 1\text{ n und }2\text{ n an }NH_4Az.\right]$

c. **Fällung aus ammoniakalischer Lösung. Veränderung der Konzentration des NH_4OH.**

Im Vergleich zur neutralen Fällung sind die Kristalle hier durchweg labiler. Die Fällungen in der Hitze zeigen ungefähr die Formen die man erhält, wenn man die neutrale Lösung in der Kälte fällt. Je verdünnter der NH_4OH-Zustatz, desto stabiler werden die Kristalle; Unterschied ist bei der verdünnteren $MgCl_2$-Lösung deutlicher zu sehen. Kein Unterschied, ob NH_4OH zur $MgCl_2$-Lösung oder zum Fällungsmittel zugesetzt wird. Vergleiche Lichtbilder 33—35. $\left[\frac{n}{10}, \frac{n}{2}\text{ und }1\text{ n an }NH_4Az.\right]$

d. **Zusatz von $NaNO_3$.**

Mit Abnahme der Konzentration an $NaNO_3$ werden die Kristalle labiler; Unterschied ist umso deutlicher zu sehen, je



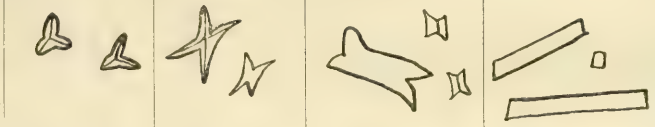
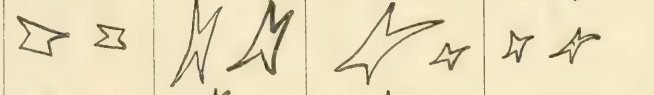
$Mg\,NH_4\,PO_4$

Vergrösserung 80 fach.

Cederquists Grafiska A. B. Stockholm

Tabelle IV.

Kristallhabitus bei Veränderung der Konzentration der $MgCl_2$ *und des* NH_4Cl*-Zusatzes.*

Konzentration der $MgCl_2$-Lösung	10 ccm Lösung [x n an $MgCl_2$ und x n an NH_4Cl] mit 10 ccm 0,75 n $NaNH_4HPO_4$ gefällt							
	Fällung bei Zimmertemperatur				Fällung bei Wasserbadtemperatur			
	2,5 n NH_4Cl	1 n NH_4Cl	0,25 n NH_4Cl	0,1 n NH_4Cl	2,5 n NH_4Cl	1 n NH_4Cl	0,25 n NH_4Cl	0,1 n NH_4Cl
1 n = 60 mg $Mg^{..}$								
$^1/_{10}$ n = 6 mg $Mg^{..}$								
$^1/_{60}$ n = 1,2 mg $Mg^{..}$								
$^1/_{100}$ n = 0,6 mg $Mg^{..}$								

verdünnter die $MgCl_2$-Lösung ist. Bei heisser Fällung kein grosser Unterschied; bemerkenswert sind die runden Kristallindividuen, die auch schon bei $BaSO_4$-Fällung unter Zusatz von $NaNO_3$ erhalten wurden.

e. Zusatz von NH_4NO_3.

Lässt keinen Vergleich mit d zu; einmal ist die Wirkung von $NaNO_3$ stärker, dann wieder die von NH_4NO_3. Bei heisser Fällung entstanden makroskopische Kristalle dadurch, dass sich die ursprünglich entstandenen Flocken durch langsames Erkaltenlassen innerhalb 48 Stunden in kristalliner Form umgesetzt hatten.

f. Es soll untersucht werden, ob Neutralsalz Zusatz einen rein physikalischen Einfluss ausübt; daher Zusatz von Harnstoff.

Mit Abnahme der Konzentration an Harnstoff werden die Kristalle labiler, doch ist der Unterschied, besonders bei heisser Fällung nicht sehr bedeutend. Im Vergleich mit b (Zusatz von NH_4Az) ist zu ersehen, dass Harnstoff den Kristallhabitus weit weniger beeinflusst, als NH_4Az.

g. Zusatz von Alkohol und Azeton.

Alkohol und Azetonzusatz bewirkt ein Labilerwerden des Kristallhabitus, jedoch ist dieser Einfluss auch bei Zusatz von grosser Menge Alkohol oder Azeton sehr gering.

5. *Behandelt die Frage, welchen Einfluss die Rührgeschwindigkeit und Tropfgeschwindigkeit auf den Kristallhabitus ausübt.*

a. Fällung bei Zimmertemperatur.

1. Einfluss der Tropfgeschwindigkeit: Je grösser die Tropfgeschwindigkeit, desto labiler die Kristalle.

2. Einfluss der Rührgeschwindigkeit: Je schneller gerührt wird, desto stabiler werden die Kristalle, was besonders deutlich bei kleiner Tropfgeschwindigkeit zu sehen ist.

b. Fällung bei Wasserbadtemperatur.

Dasselbe wie bei a, nur ist hier der Effekt bedeutend schwächer. Bei kleiner Tropfgeschwindigkeit ist der Kristallhabitus von der Rührung unabhängig.

Resultat aus den Kristallisationsversuchen.

Schöne, gleichmässige Kristalle bekommt man bei:

1. Starkem Rühren.
2. Langsamen Zutropfen des Fällungsmittels.
3. Fällung mit verdünnter $NaNH_4HPO_4$-Lösung.
4. Grosser Zusatz von NH_4Az.
5. Wenig NH_4OH.
6. Fällung bei 100°.

Für die praktische Ausführung der Fällung muss jedoch neben dem Kristallhabitus darauf gesehen werden:

1. dass die Fällung quantitativ und
2. dass die Fällung einfach und schnell ist.

Die Bedingungen hierfür sind den oben angegebenen gerade entgegengesetzt nämlich:

1. Fällung direkt in den Zentrifugiergefässen, was keine Rührung zulässt.
2. $NaNH_4HPO_4$-Lösung darf wegen Löslichkeit des Niederschlages nicht zu verdünnt sein.
3. Nicht zu viel NH_4Az (wegen Löslichkeit des Niederschlags).
4. Nicht zu wenig NH_4OH (wegen Löslichkeit des Niederschlags).
5. Fällung bei Zimmertemperatur, da hier der Niederschlag schneller ausfällt und sich nur Hexa-Hydrat bildet.

Zentrifugierversuche.

[Resultate sind in Tabelle V zusammengefasst.]

Folgende Fällungen wurden nun direkt in den beschriebenen Zentrifugengefässen vorgenommen.

1. Fällung. 10 ccm Lösung [an $Mg^{..}$ $\frac{n}{100} = 1{,}2$ mg Mg und an NH_4Az 1 n] mit 10 ccm 1 n $NaNH_4HPO_4$ bei Zimmertemperatur gefällt: Niederschlagsvolumen ist zu gross für die

Kapillare: neutrale Fällung ist nicht quantitativ; starke Trübung, wenn mit NH_4OH versetzt wird.

2. Fällung. 10 ccm [an $MgCl_2$ $\frac{n}{400} = 0{,}3$ mg Mg, an NH_4OH 0,1 n und an NH_4Az 1 n] mit 10 ccm 1 n $NaNH_4HPO_4$ bei Zimmertemperatur gefällt:

Niederschlag erfüllt $\frac{2}{3}$ der Kapillaren; gute Übereinstimmung in einer Versuchsreihe, jedoch sehr schlechte Übereinstimmung der Versuchsreihen untereinander, z. B.

$\frac{mm}{2}$:	47	48,5	47	46	46
» :	39	40	40	36	39

Kristalle sind ziemlich regelmässig, ebenso die Kristalltrümmer. Kein Unterschied im Kristallhabitus des Niederschlags mit grossem oder kleinem Volumen.

Die Fällungen wurden direkt in den Zentrifugengefässen ausgeführt und zwar wurde die Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren von 15 Minuten bis zu 15 Stunden variiert.

Resultat aus Fällung 2:

1. Niederschlag ist quantitativ (das Zentrifugat gab bei Zugabe von viel Ammoniak auch nach 24 Stunden keine Trübung).
2. Es ist gleichgültig, ob man nach 15 Minuten oder erst nach 15 Stunden zentrifugiert.
3. Ein Unterschied im Niederschlagsvolumen zeigt nur ausnahmsweise einen Unterschied im Kristallhabitus und zwar derart, dass je kleiner das Niederschlagsvolumen ist, desto stabiler das Aussehen der Kristalle und desto grösser und kompakter die Kristalltrümmer.
4. 0,3 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ entsprechen hier 40 Teilstriche, sodass ein Teilstrich (so genau kann man ablesen) 0,01 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ entspricht.

3. Fällung. Wie Fällung 2, nur hier bei Wasserbadtemperatur gefällt. Volumen des Niederschlags ist $\frac{1}{3}$ von dem bei kalter Fällung erhaltenen und ganz unregelmässig; so sind auch die Kristalle, die zwar sehr kompakt sind und kein Zertrümmerungsprocess durchmachen, sehr ungleich gross.

4. Fällung. Wie Fällung 3, nur Konz. an $Mg^{\cdot\cdot}$ doppelt so gross, also 0,6 mg $Mg^{\cdot\cdot}$. Kristalle sind sehr ungleich gross, daher auch das Volumen ganz unregelmässig.

5. Fällung. Es soll versucht werden, ob bei höherer Konzentration an NH_4OH eine bessere Reproducierbarkeit des Niederschlagsvolumens erreicht wird: Fällung wie 4 nur Konz. an NH_4OH 0,16 n statt dort 0,1 n.

Niederschlagsvolumen ist grösser, doch auch hier sehr unregelmässig. Es bilden sich oft gefranste Formen, die sich neben denen, sich in der Mehrzahl bildenden regelmässigen Formen, schlecht einreihen.

6. Fällung. Wie Fällung 5, nur noch mehr $NH_4OH = 1{,}2$ n.

Niederschlagsvolumen wieder kleiner, doch auch ganz unregelmässig.

Sämtliche Fällungen bis jetzt für unsere Methode nicht brauchbar. Es muss dahin gearbeitet werden, kleine Kristalle zu erhalten, d. h. entweder heisse Fällung bei viel NH_4OH oder kalte Fällung mit weniger NH_4OH und mehr NH_4Az.

7. Fällung. Wie 6 nur weniger NH_4Az.

Konz. an $NH_4Az = 0{,}13$ n statt 1 n.

Es bilden sich kleine, wenig stabile aber ziemlich gleichmässige Kristalle. Trotzdem ist das Volumen ganz unregelmässig und schwankt in einer Versuchsreihe zwischen 40 und $80 \frac{mm}{2}$.

Da wir auf diese Weise zu keinem Resultat kamen, versuchten wir, ob besser reproducierbare Endvolumina erhalten werden, wenn die Kapillare weiter ist. Es werden von nun an folgende Röhren verwandt:

1. Durchmesser der Kapillaren ungefähr 1 mm.
2. » » » » 2 »
3. » » » » 4 »

Bis jetzt sind nur solche Gefässe mit Kapillaren von 1 mm verwandt worden. Es werden nun die Versuche wiederholt bei Verwendung der Gläser mit den weiteren Kapillaren, zunächst mit Kapillare 2 mm und Vervierfachung der Konzentration an $Mg^{\cdot\cdot}$.

Versuche mit Röhren mit 2 mm Kapillare.

1. Fällung. 10 ccm Lösung (an $MgCl_2$ $\frac{n}{100}$, an NH_4Az 1 n und 0,1 n an NH_4OH) mit 10 ccm 1 n $NaNH_4HPO_4$ bei Zimmertemperatur gefällt.

Das mikroskopische Aussehen der den Niederschlag bildenden Kristalle ist sehr verschieden. Es entstehen verzweigte, gefiederte Formen, die ganz unregelmässige Kristalltrümmer und schlecht reproducierbare Niederschlagsvolumina geben.

Es müssen kompaktere Formen gezüchtet werden, was man dadurch erreichen kann: Fällung bei Wasserbadtemperatur, Fällung mit verdünnterem $NaNH_4HPO_4$, Zusatz von weniger NH_4OH und mehr NH_4Az, soweit dies wegen der Löslichkeit des Niederschlags erlaubt ist.

2. Fällung. Fällung wie 1 nur bei Wasserbadtemperatur. Kristalle sehr kompakt und ziemlich regelmässig, daher auch das Volumen ziemlich gut reproducierbar. Volumen ist nur $^1/_4$ von dem bei kalter Fällung erhaltenen.

3. Fällung. Fällung wie 2 nur Konz. an $MgCl_2$ dreimal grösser = 3,6 mg Mg. Niederschlag hat nicht in der Kapillare Platz, obwohl er nach Fällung 2 nur $\frac{3}{4}$ der Kapillaren erfüllen dürfte. Zudem ist der Kristallhabitus sehr unregelmässig, sodass die Fällung sicher ganz unbrauchbar ist.

4. Fällung. 10 ccm Lösung (an $MgCl_2$ $\frac{n}{50}$, an NH_4OH 0,1 n und 1 n an NH_4Az) bei Wasserbadtemperatur mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n $NaNH_4HPO_4$ gefällt. Volumen sehr schlecht reproducierbar.

5. Fällung. Wie 4 nur mehr NH_4OH und weniger NH_4Az. Konz. an NH_4OH 0,2 n und an NH_4Az 0,5 n.

Es bilden sich über Nacht grosse makroskopische Kristalle, die durch Aufwirbeln mit dem Platindraht zertrümmert werden können. Es besteht also die Möglichkeit, durch mechanischen Eingriff den Niederschlag in der Kapillare weiter zusammenzupressen. Es soll im Folgendem versucht werden, ob auf diesem Wege brauchbare Resultate erhalten werden.

6. Fällung. 10 ccm Lösung (an $MgCl_2$ $\frac{n}{50}$, an NH_4OH 1 n, an NH_4Az 1 n) bei Wasserbadtemperatur mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ $NaNH_4HPO_4$ gefällt.

Niederschlag bildet sich sofort in Flocken und setzt sich in Verlauf von 1 Stunde in kleine, ganz unregelmässige Kristalle um. Zentrifugiert bis zum Volumenkonstanz. Reproducierbarkeit des Endvolumens ganz schlecht; es wird nun der Niederschlag mit dem Glasstab zusammengedrückt und zentrifugiert und dies mehrmals wiederholt. Volumen wird noch um $^1/_3$ kleiner, doch ist es ebenso schlecht reproducierbar, wie vor dem Zusammenpressen.

7. Fällung. Wie 6 nur über Nacht stehen lassen. Es bilden sich makroskopische Kristalle; es wird ebenso verfahren wie bei Fällung 6, d. h. der Niederschlag nach dem Zentrifugieren mit Glasstab zusammengedrückt; man kommt zum selben Volumen wie bei Versuch 6, obwohl die Kristalle anfänglich ganz verschieden waren; doch ist auch hier die Reproducierbarkeit gleich schlecht.

Versuche mit Röhren mit 4 mm Kapillare.

1. Fällung. Fällung wie 1 in Röhren A und B [hier 6 mg $Mg^{\cdot\cdot}$] gibt ein zu grosses Volumen.

2. Fällung. 10 ccm [1 n an NH_4Az, 0,25 n, an NH_4OH und $\frac{n}{40}$ an $MgCl_2 = 3$ mg Mg] bei Zimmertemperatur gefällt mit 10 ccm 1 n $NaNH_4HPO_4$.

Reproducierbarkeit des Endvolumens ist gut, Volumenkonstanz ist aber erst nach 2 Stündigen Zentrifugieren erreicht. Kristalle sind sehr verzweigt und nach dem Zentrifugieren ganz zertrümmert.

3. Fällung. Wie 2. Fällung nur Konz. an $NH_4OH = 0{,}1$ n. Volumen kleiner, Kristalle stabiler, bleiben aber sehr am Glase haften und erschweren dadurch das Erhalten eines reproducierbaren Endvolumens.

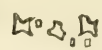
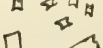
4. Fällung. Wie Fällung 3 nur Konz. an $NaNH_4HPO_4 = \frac{n}{10}$. Reproducierbarkeit des Endvolumens sehr schlecht.

Tabelle V.

Zusammenfassung der zentrifugierten Fällungen von $MgNH_4PO_4$.

Nr.	10 ccm Lösung			10 ccm Fällungsmittel	Temperatur der Fällung	Niederschlagsvolumen in $\frac{mm}{2}$		Mikroskopisches Bild des Niederschlags vor und nach dem Zentrifugieren		Bemerkungen
	mg $Mg^{..}$	NH_4OH	NH_4Az	$NaNH_4HPO_4$		schwankt zwischen	Mittel	vorher	nachher	
Versuche mit Röhren A $\left[1\frac{mm}{2} = 0{,}3\ mm^3\right]$.										
1	1,2	0 n	1 n	1 n	15°	Niederschlag erfüllt d. Kapillare und den konischen Teil				Fällung ist nicht quantitativ.
2	0,3	0,1 n	»	»	»	36—48	42			—
3	»	»	»	»	100°	13—15	14			—
4	0,6	»	»	»	»	32—47	37			—
5	»	0,16 n	»	»	»	53—59	55			gefranste Formen.
6	»	1,2 n	»	»	»	29—37	34			—
7	»	»	0,13	»	»	40—80	60			gleichmässige Kristalle!

Versuche mit Röhren B $\left[1\,\frac{mm}{2} = 2\ mm^3\right]$.

1	1,2	0,1 n	1 n	1 n	15°	60—71	65			—
2	»	»	»	»	100°	15—17	16			—
3	3,6	»	»	»	»	Niederschlagsvolumen ist für die Kapillare zu gross				vergleiche mit 2.
4	2,4	»	»	$\frac{1}{10}$ n	»	15—22	18			—
5	»	0,2 n	0,5 n	»	»	24—30	28			makroskopische Kristalle.
6	»	1 n	1 n	»	»	29—34	32			Niederschlag mechanisch mit dem Platindraht gepresst.
7	»	»	»	»	»	28—35	32			

Versuche mit Röhren C $\left[1\,\frac{mm}{2} = 6{,}8\ mm^3\right]$.

1	6	0,1 n	1 n	1 n	15°	Niederschlagsvolumen ist zu gross				—
2	3	0,25 n	»	»	»	31—32	32			zu lange Zentrifugierdauer.
3	»	0,1 n	»	»	»	24—27	26			Niederschlag bleibt sehr am Glase haften.
4	»	»	»	$\frac{n}{10}$	»	35—43	39			—
5	»	1 n	»	»	»	36—38	37			regelmässige Kristalltrümmer.

5. Fällung. 10 ccm [an $MgCl_2$ $\frac{n}{40}$ = 3 mg $Mg^{..}$, an NH_4OH = 1 n und 1 n an NH_4Az] mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ $NaNH_4HPO_4$ bei Zimmertemperatur gefällt.

Reproducierbarkeit des Endvolumens ziemlich gut. Die Kristalle sind zwar sehr verzweigt und labil, doch sind die Kristalltrümmer regelmässig. Unterschied im Niederschlagsvolumen, wenn man die Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren variiert und zwar so, dass das Niederschlagsvolumen umso kleiner wird, je länger man mit dem Zentrifugieren wartet.

Fällung 5 soll näher untersucht und wo möglich zur endgültigen Fällung benutzt werden:

Fällung: 10 ccm [an $MgCl_2$ $\frac{n}{40}$ = 3 mg $Mg^{..}$, an NH_4OH = 1 n und an NH_4Az = 1 n] bei Zimmertemperatur mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ $NaNH_4HPO_4$ gefällt.

Fehler-Berechnung in mg $Mg^{..}$:

3 mg $Mg^{..}$ erfüllt ungefähr 30 $\frac{mm}{2}$,

1 » = 10 Teilstriche.

Ablesegenauigkeit ist 1 Teilstrich = 0,1 mg $Mg^{..}$.

Im folgenden wird versucht, ob n-fache Gewichtsmenge n-faches Volumen ergibt.

mg $Mg^{..}$	mm^3	mm^3 pr 1 mg $Mg^{..}$
1,5	109	73
3	210	70
4,5	311	73

Es besteht also Proportionalität zwischen Volumen und Gewicht des Niederschlages und damit ist die Brauchbarkeit des Niederschlags erwiesen.

Folgende Versuche sollen erforschen, welchen Einfluss die Konz. an $NaNH_4HPO_4$, an NH_4Az, an NH_4OH und an $MgCl_2$ auf das Niederschlagsvolumen ausübt.

I. Versuche, welchen Einfluss die Konzentration des Fällungsmittels auf das Volumen des Niederschlags ausübt.

Konz. an $NaNH_4HPO_4$ wurde von $\frac{n}{10}$ — 1 n variiert und gefunden, dass kein Unterschied im Niederschlagsvolumen besteht, ob mit $\frac{n}{10}$ oder 1 n $NaNH_4HPO_4$ gefällt, obwohl der Unterschied im Kristallhabitus bedeutend ist und zwar so, dass je konzentrierter die $NaNH_4HPO_4$-Lösung, desto kleiner und labiler werden die Kristalle.

II. Versuche, welchen Einfluss die Konzentrationen an NH_4Az auf das Niederschlagsvolumen ausübt.

Es wurde Folgendes gefunden:

Konz. an NH_4Az	2 n	1,5	1,25	1	0,8	0,75	0,5	0,25
mm^3 pr 3 mg $Mg^{..}$	207	209	209	217	163	127	163	273
	203	200	211	212	145	177	151	276
	204	218		206		155	250	288
		212		216		191	236	279
Mittel	205	211	212	213	154	170	183	279
Mikroskopisch. Bild								

Es ist für das Niederschlagsvolumen gleichgültig, ob die Konzentration an NH_4Az 2 n oder 1 n ist. Bei 0,8—0,5 n NH_4Az besteht ein Minimum im Niderschlagsvolumen.

III. Versuche, welchen Einfluss die Konzentration des Ammoniaks auf das Niederschlagsvolumen ausübt.

Es wurde gefunden:

Konz. an NH_4OH	5 n	4 n	3 n	2,5 n	2 n	1,5 n	1 n	0,5 n
mm^3 pr 3 mg $Mg^{..}$	229	243	221	155	133	203	216	203
	236	220	245	154	145		207	200
	217			136	193		216	190
	235			141			220	
Mittel	227	231	233	146	157	203	214	197
Mikroskopisch. Bild								

Niederschlagsvolumen also sehr abhängig von der Konz. an NH_4OH. Beste Werte bei Konz. um 1 n, also 1,25—0,75 n NH_4OH. Minimum bei 2,5—2 n NH_4OH.

IV. Versuche, welchen Einfluss die Konzentration an $MgCl_2$ auf das Niederschlagsvolumen ausübt.

mg $Mg^{\cdot\cdot}$	mm^3	Fehler in mg	mm^3 für 1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$	Fehler in %
0,25	31	0,14	124	56
0,5	53	0,18	106	36
1,0	79	0,03	79	3
1,5	126	0,13	84	9
2	157	0,04	78	2
2,5	197	0,05	79	2
3	225	0,08	75	2,7
3,5	261	0,10	75	2,8
4	310	0	77	0
6	466	0,07	78	1,2

Fehler ist berechnet, unter der Annahme, dass 1 mg Mg 77 mm^3 erfüllt.

Resultat: Die Konzentration an $MgCl_2$ darf zwischen $\frac{n}{100} - \frac{n}{20} = 1-5$ mg pro 10 ccm Lösung schwanken; bei niedrigerer Konzentration wird das relative Volumen bedeutend grösser und dadurch der Fehler sehr gross. Wird jedoch hier ein anderes Mittel für das Niederschlagsvolumen von 1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ angenommen, so ist die Methode auch für niedrigere Konzentrationen an $Mg^{\cdot\cdot}$ anwendbar.

Fehler bei 0,25—0,5 mg $Mg^{\cdot\cdot}$, wenn als Mittel für 1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ 115 mm^3 angenommen:

Einwage in mg $Mg^{\cdot\cdot}$:		0,25	0,5
Fehler	» » »	0,02	0,04
	» % »	—	8,5

Bei der praktischen Ausführung der Analysen müssen daher zwei Röhren mit Testlösung mitzentrifugiert werden: eine Röhre

mit 3 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ für Niederschlagshöhe 65—20 $\frac{mm}{2}$ und eine Röhre mit $^1/_2$ mg für Niederschlagshöhen unter 20 $\frac{mm}{2}$.

Ausgearbeitete Arbeitsvorschrift zur sedimetrischen Mg-Bestimmung als $MgNH_4PO_4$.

Die zu-fällende Lösung beträgt 10 ccm und ist an $Mg^{\cdot\cdot}$ $\frac{n}{100}$ — $\frac{n}{20}$, an NH_4OH 1,25—0,75 und an NH_4Az 2—1 n. Sie wird bei Zimmertemperatur mit 10 ccm $\frac{n}{2}\left(1\text{ n} - \frac{n}{5}\right)$ $NaNH_4HPO_4$-Lösung direkt in den Zentrifugiergefässen gefällt und nach 1 Stunde zentrifugiert. Während des Absitzenlassens muss der Niederschlag häufig mit dem Platindraht in dem konischen Teil der Kapillaren aufgewirbelt werden, damit sich der Niederschlag schon vor dem Zentrifugieren gleichmässig in der Kapillare absetzen kann, was sehr wichtig ist. Es muss gleichmässig bei allen Versuchen bei 3000 Umdrehungen 1 $^1/_4$ Stunden zentrifugiert werden. Man unterbricht das Zentrifugieren nach der ersten viertel Stunde, reibt den an der Glaswand haftenden Niederschlag mit dem Gummiwischer ab und wirbelt die oberste Schicht des Niederschlags in der Kapillare auf. Dadurch wird die anfänglich schiefe Ebene des Niederschlags horizontal. Nach $^3/_4$ Stunden kann dasselbe wiederholt werden. Es ist notwendig, zwei Röhren mit Testlösung mitzuzentrifugieren. Die eine Lösung enthält 3 mg $Mg^{\cdot\cdot}$, die andere $^1/_2$ mg. Die aus den Testlösungen erhaltenen Werte [angenähert von 3 mg 77 mm^3 pro 1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$, von 0,5 mg 106 mm^3 pro 1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$] benutzt man so: Der Wert von 3 mg wird angewandt bei Niederschlagshöhen über 15 $\frac{mm}{2}$, der von $^1/_2$ mg bei Niederschlagshöhen unter 15 $\frac{mm}{2}$. Der grösste Fehler beträgt dann 0,1 mg $Mg^{\cdot\cdot}$ bei Niederschlagshöhen über 15 $\frac{mm}{2}$, 0,04 mg bei Niederschlagshöhen unter 15 $\frac{mm}{2}$.

VII. Sedimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat.

Wie aus dem Anfang dieser Arbeit zu ersehen ist, wurde die Phosphorsäure schon früh auf sedimetrischem Wege bestimmt. Alle die älteren Arbeiten sind jedoch ziemlich unklar; es fehlen genaue Angaben der Arbeitsmethoden. KLEINMANN (16) dagegen hat eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben; sie ist analog denen zur $K^{\cdot}$ und $SO_4^{''}$-Bestimmung von HAMBURGER, also ziemlich kompliziert und daher keine Schnellmethode. So fällt KLEINMANN zuerst in Bechergläser, lässt 24 Stunden bei 37° stehen und führt den Niederschlag dann nach und nach in den Chonohämatokriten über. Um zu einem gleichmässigen Kristallhabitus zu kommen, setzt KLEINMANN der Phosphat-Lösung Alkohol zu. Er schlägt für die Bezeichnung Mikrovolumetrie, Sedimetrie vor.

Als Literatur zur gradimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat, studierten wir die Arbeit von JÖRGENSEN (33), der angibt, dass der Fehler bei der direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummolybdat etwa 1 % beträgt. In der Arbeit von CHRISTENSEN (34) fanden wir eine Arbeitsvorschrift zur direkten Bestimmung der Phosphorsäure. Im allgemeinen hielten wir uns an die Fällung von WOY, wie sie TREADWELL (35) wiedergibt.

Bei Versuche, wie man den Kristallhabitus des Niederschlags beeinflussen kann, zeigte sich, dass dieser ziemlich unabhängig von den Fällungsbedingungen ist. Es ist kein grosser Unterschied im Kristallhabitus, ob man kalt oder heiss fällt, rührt oder nicht rührt, Konz. an HNO_3 und an $(NH_4)_2MoO_4$ verändert. Nur Veränderung der Konz. an NH_4NO_3 beeinflusst den Kristallhabitus und zwar so, dass die Kristalle umso verzweigter werden, je konzentrierter die Lösung an NH_4NO_3 ist. Vergleiche Lichtbilder 36—39 [2 n, 3 n, 4 n und 6 n an NH_4NO_3].

Da der Kristallhabitus von den Fällungsbedingungen sehr unabhängig ist (anscheinend hervorgerufen durch den grossen Überschuss an Lösungsgenossen) und die Kristalle gleichmässig und klein sind, der Niederschlag also für die sedimetrische Methode sehr geeignet scheint, wird gleich mit Zentrifugierversuchen angefangen.

Es wurde gefunden, dass die Röhren mit enger Kapillaren verwendbar sind. Bei Versuchen, ob man kalt oder heiss fällen soll, zeigte sich die heisse Fällung in sofern viel vorteilhafter, als der Niederschlag bei heisser Fällung sich schneller absetzt und nicht am Glase haften bleibt. Für das Volumen des Niederschlags ist es gleichgültig, ob man kalt oder warm fällt, was aus dem gleichen Kristallhabitus bei kalter und heisser Fällung erklärlich ist.

1. Fällung: 10 ccm NH_4NO_3-Lösung (enthaltend 0,95 mg PO_4''') + 5 ccm HNO_3 bei Wasserbadtemperatur mit 10 ccm heissem $(NH_4)_2MoO_4$ gefällt. (Lösungen nach WOY.) Nach 2 Stunden zentrifugiert.

Da die Reproducierbarkeit des Endvolumens sehr gut ist, soll die Fällung zu folgenden Versuchen verwandt werden:

I. Wie lange soll der Niederschlag absitzen?
II. Wie lange muss bei verschiedener Geschwindigkeit zentrifugiert werden?
III. Gibt n-fache Gewichtsmenge n-faches Volumen?

I. Variation der Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren.

Absitzzeit	Niederschlagsv.	Mittel[1]
15 Minuten	14,1—15,0	14,5
1/2 Stunde	14,7—15,0	14,8
1 Stunde	14,8—15,0	14,9
12 Stunden	14,7—15,0	14,9
40 Stunden	14,7—15,1	14,9

Wird schon nach 15 Minuten zentrifugiert, so ist die Reproducierbarkeit des Endvolumens schlecht. Nach 1/2 stündiger Wartezeit ist die Reproducierbarkeit gut. Lässt man 1 Stunde absitzen, so vergrössert sich das Niederschlagsvolumen nur ganz unbedeutend. Ferner ist es gleichgültig, ob man 1 Stunde oder 48 Stunden absitzen lässt.

[1] Mittel aus 16 Einzelwerten.

II. Versuche, wie lange man zentrifugieren muss.

1. Ist Zentrifugieren überhaupt notwendig?

Niederschlag in den Röhren absitzen lassen. Reproduzierbarkeit des Endvolumens ganz unbrauchbar (Tabelle a).

2. Wie lange muss man bei mittlerer Geschwindigket zentrifugieren? (2250 Umdrehungen in der Minute.) Volumenkonstanz ist nach 60 Minuten erreicht, jedoch ist dies Volumen grösser, als das mit voller Geschwindigkeit bei 15 Minuten Zentrifugieren erhaltene (Tabelle a und b).

3. Wie lange muss man bei voller Geschwindigkeit zentrifugieren? (3250 Umdrehungen in der Minute.) Volumenkonstanz ist nach 15 Minuten erreicht und ändert sich auch nicht mehr, wenn man 60 Minuten zentrifugiert (Tabelle c).

a. *Mittlere Geschwindigkeit (2250 Umdrehungen).*

Zentrifugierdauer	Niederschlagsvolumen in mm^3	Mittel[1]
Nicht zentrifugiert; ½ Stunde absitzen lassen	17,8—19,2	18,8
3 Minuten	15,8—16,3	16,0
15 »	15,5—16,0	15,8
30 »	15,1—15,8	15,6
60 »	15,1—15,4	15,3
90 »	15,1—15,4	15,3

b. *Röhren aus Versuch a, bei voller Geschwindigkeit (3250) zentrifugiert.*

Zentrifugierdauer	Niederschlagsvolumen in mm^3	Mittel
90 Minuten bei 2250	15,1—15,4	15,3
nach 30 Minuten bei 3250	14,8—15,0	14,9

[1] Mittel aus 16 Einzelwerten.

c. *Volle Geschwindigkeit (3250 Umdrehungen pro Minute).*

Zentrifugierdauer	Niederschlags-volumen	Mittel
3 Minuten	15,2—15,6	15,4
5 »	15,0—15,4	15,2
10 »	14,8—15,1	14,9
15 »	14,8—15,0	14,9
30 »	14,8—15,0	14,9
60 »	14,8—15,0	14,9

III. Versuche, ob n-faches Gewicht, n-faches Volumen ergibt?

	gef.:	berech.:	
10 ccm Lösung ergibt	15,2	15,2 mm³	Niederschl.
5 » » »	7,7	7,6 »	»
2 » » »	3,2	3,0 »	»

Da diese Fällung allen Anforderungen entspricht, soll sie näher untersucht werden:

I. Welchen Einfluss übt die Konzentration an PO_4^{III} auf das relative Niederschlagsvolumen aus?

mg PO_4^{III}	mm³	mm³ für 1 mg PO_4^{III}	Fehler in mg	Fehler in %
0,14	2,0	14,1	0,02	13
0,28	3,8	13,4	0,05	18
0,43	6,4	15,0	0,03	8
0,57	9,5	16,7	0,015	3
0,71	11,5	16,2	0,005	0,5
0,85	14,4	16,9	0,03	3
0,95	15,2	16,0	0,02	2
1,00	16,0	16,1	0,015	1,5
1,14	18,4	16,1	0,016	1
1,42	22,6	16,0	0,04	2,5

Fehler wird berechnet unter Annahme, dass 1 mg PO_4^{III} 16,3 mm³ entspricht.

Es ergibt sich, dass gute Reproducierbarkeit im Volumen besteht, wenn der Gehalt am PO_4''' 1,5—0,5 mg beträgt. Bei einem Gehalt unter 0,5 mg wird das relative Volumen bedeutend kleiner.

Fehler beträgt bei Einwage von 1,5—0,5 mg PO_4''' 0,01—0,04 mg.

Bei einer Einwage unter 0,5 kann der Fehler bis 0,05 mg PO_4''' betragen.

Wird jedoch hier als Mittel 14,2 genommen, so kommt man zu folgendem Resultat:

Einwage in mg PO_4''':		0,14	0,28	0,43	
Fehler	» » »	0,007	0,017	0,022	
	» % »	1/2 %	6 %	5 %	also 0,007—0,022 mg.

II. Einfluss der Konzentration der Salpetersäure.

Die Konzentration an Salpetersäure ist ohne Einfluss auf das Niederschlagsvolumen; sie muss einen bestimmten Betrag erreichen, damit kein MoO_3 ausfällt.

III. Einfluss der Konzentration des Fällungsmittels.

Die Konzentration an $(NH_4)_2MoO_3$ darf einen bestimmten Betrag nicht überschreiten, da sonst MoO_3 ausfällt.

Es ist gleichgültig, ob sie 3 oder 1,5 % ist.

IV. Einfluss der Konzentration des NH_4NO_3.

Niederschlagsvolumen ist sehr abhängig von der Konzentrationen des NH_4NO_3-Zusatzes, was auch aus der Abhängigkeit des Kristallhabitus von der Konzentration des NH_4NO_3-Zusatzes hervorgeht. Volumen wird umso grösser, je konzentrierter die Lösung an NH_4NO_3 ist. Niederschlag ist umso kompakter und dunkler gefärbt, je weniger NH_4NO_3 in der Lösung ist.

V. Einfluss von $Ca^{..}$, $Mg^{..}$, $Fe^{...}$, Cl', SO_4'', NO_3'.

a. $Ca^{..}$: Ohne Einfluss, wenn auf 1 Teil PO_4''' 400 Teile $Ca^{..}$
b. $Mg^{..}$: » » » » » » 240 » $Mg^{..}$
c. $Fe^{...}$: » » » » » » 280 » $Fe^{...}$
d. Cl': » » » » » » 750 » Cl'
e. SO_4'': » » » » » » 1000 » SO_4''
f. NO_3': » » » » » » 620 » NO_3'.

VI. Einfluss von $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und NH_4Cl.

a. $Na^{\cdot}$: Ohne Einfluss, wenn auf 1 Teil $PO_4^{'''}$ 230 Teile $Na^{\cdot}$
b. $K^{\cdot}$: » » » » » » » 400 » $K^{\cdot}$
c. NH_4Cl: » » » » » » » 90 » NH_4Cl.

Ausgearbeitete Arbeitsvorschrift zur sedimetrischen $PO_4^{'''}$-Bestimmung als Phosphorammoniummolybdat.

Reagensien (nach TREADWELL II, 7. Aufl., S. 372).

1. 25 %-ige HNO_3.
2. NH_4NO_3-Lösung, 340 g NH_4NO_3 auf 1 l. H_2O.
3. 3 %-ige $(NH_4)_2MoO_3$-Lösung.

Ausführung der Analyse: Die auf $PO_4^{'''}$ zu untersuchende Lösung befindet sich im Zentrifugiergefäss und beträgt 10 ccm; sie enthält soviel NH_4NO_3, als 10 ccm der oben beschriebenen NH_4NO_3-Lösung enthält. Dazu gibt man 5 ccm 25 %-ige HNO_3. Man erwärmt auf Wasserbadtemperatur und fällt mit 10 ccm 3 %-iger $(NH_4)_2MoO_3$-Lösung von Wasserbadtemperatur. Der Niederschlag fällt in den nächsten 10 Minuten und setzt sich langsam in der Kapillaren ab. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich ein Niederschlagshäutchen, das aber keinen Fehler im Niederschlagsvolumen verursacht. (Auch durch Schütteln der Lösung war das Niederschlagshäutchen nicht zu vermeiden.) Es kann nach $^1/_2$ Stunde zentrifugiert werden. Volumenkonstanz ist nach $^1/_4$ Stunden zentrifugieren bei 3250 Umdrehungen erreicht. Als Volumen für 1 mg $PO_4^{'''}$ erhielten wir 16,3 mm^3 bezw. 14,2 mm^3. Es ist jedoch unerlässlich, jedesmal zwei Röhren mit Testlösung (enthält 1 mg bezw. 0,2 mg $PO_4^{'''}$) mitzuzentrifugieren und das Volumen von 1 mg $PO_4^{'''}$ neu zu bestimmen. Fehler beträgt bei einer Einwage von 0,5 1,5 mg $PO_4^{'''}$ 0,01—0,04 mg, bei einer Einwage unter 0,5 mg kann der Fehler bis auf 0,02 mg $PO_4^{'''}$ betragen.

VIII. Sedimetrische Bestimmung des Kaliums als Kaliumnatriumkobaltinitrit.

GILBERT (36) ermittelt die Zusammensetzung des Kaliumnatriumkobaltinitrits und findet: $Co(NO_2)_3$, $3(Na, K)NO_2 + H_2O$ also wechselnde Zusammensetzung, je nach den Fällungsbedin-

gungen. Er benutzt deshalb den Niederschlag, den er Kobaltgelb nennt, nur, um das Kalium abzuscheiden und zu konzentrieren, nicht um es als Kobaltgelb zu bestimmen. GILBERT untersucht den Einfluss von Cl', NO_3', SO_4'', $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ auf die Fällung von Kalium als Kaliumnatriumkobaltinitrit und findet, dass auch bei Anwesenheit eines grossen Überschusses dieser Ionen das Kalium quantitativ gefällt wird.

HAMBURGER (12) benutzt den Niederschlag zur sedimetrischen Bestimmung des Kaliums. Trotz dem Resultat GILBERT's, dass das Kobaltgelb wechselnde Zusammensetzung habe, findet HAMBURGER, dass eine n-fache Gewichtsmenge Kalium auch ein n-faches Niederschlagsvolumen entspricht. In seiner schönen umfassenden Arbeit gibt er eine brauchbare Methode zur sedimetrischen Kaliumbestimmung, doch scheint uns die Methode für Schnellanalysen zu kompliziert und langwierig, sodass wir unter Benutzung der Resultate von HAMBURGER auf einfachere und schnellere Weise, eventuell unter Verzicht auf die Genauigkeit von HAMBURGER zum Ziele zu kommen versuchten.

Da die einfache Fällung bei Zimmertemperatur einen Niederschlag von einem sehr gleichmässigen Kristallhabitus ergab, und Variationen der Konz. an $K^{\cdot}$ und verschiedener Zusätze auf den Kristallhabitus nur sehr wenig Einfluss hatte, wurde gleich mit Zentrifugierversuchen angefangen.

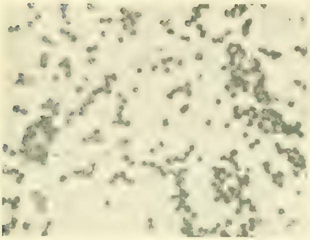
(Kristallhabitus der Fällung gibt Lichtbild 40 wieder.)

Es soll zuerst untersucht werden, welche Röhren man verwenden kann, dann die Fällungs- und Zentrifugierbedingungen wie Temperatur, Reagens, Konzentration an KCl, Zeit des Absitzenlassen, Zeit des Zentrifugierens u. s. w.

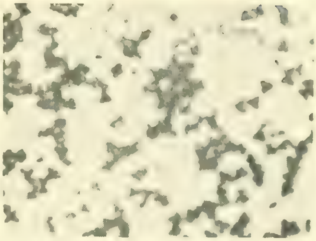
1. Fällung. 15 ccm $\frac{n}{200}$ KCl (= 3 mg $K^{\cdot}$) bei Zimmertemperatur mit 5 ccm Reagens (siehe Seite 64) gefällt und nach $^1/_2$ Stunden zentrifugiert. Niederschlagsvolumen (im Mittel 12,4) ist ziemlich gut reproducierbar. Grösster Fehler vom Mittel ist 0,3 mm^3, also 0,072 mg K = 2 %.

Fällung über Nacht stehen lassen und wieder zentrifugiert: Niederschlagsvolumen wird grösser; jetzt 13,2 mm^3 gegen 12,4 mm^3 nach nur halbstündigem Warten. Auch ist hier die Reproducierbarkeit besser; grösster Fehler vom Mittel ist 0,2 mm^3 = 0,046 mg $K^{\cdot\cdot}$ = 1,5 %.

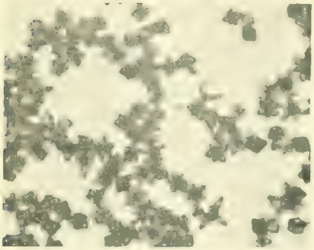
36



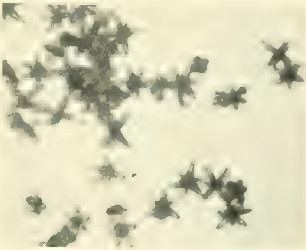
37

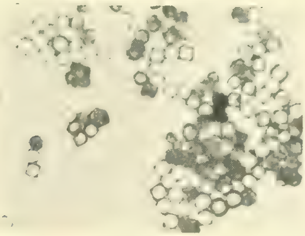


38



39





40

$(NH_4)_3$ $[PO_4 (MoO_3)_{12}]$ und $(KNa)_3$ $[Co(NO_2)_6]$

Vergrösserung 200 fach.

Cederquists Grafiska A.-B. Stockholm

Zu derselben Fällung 5 ccm Reagenz hinzugefügt und nach 3 Stunden zentrifugiert: Niederschlagsvolumen erhöht sich nicht mehr.

2. Fällung wie 1 nur 6 mg $K^{\cdot}$. Zuerst nach 1-stündigem Warten zentrifugiert: Mittel = 25,2, dann über Nacht stehen lassen und wieder zentrifugiert: Mittel 26,2.

Resultat aus Fällung 1 und 2:

Nach 15 Minuten Zentrifugieren bei voller Geschwindigkeit ist Volumenkonstanz erreicht und ändert sich auch nicht mehr, wenn 60 Minuten zentrifugiert wird.

Es genügt für eine quantitative Fällung nicht, wenn man nur eine Stunde absitzen lässt. Es kann in Röhren A bis zu 6 mg $K^{\cdot}$ bestimmt werden. Es besteht Proportionalität zwischen Volumen und Gewicht des Niederschlages.

Da der Niederschlag für die sedimetrische Methode sehr geeignet scheint, soll die Fällung näher ausgearbeitet werden.

I. Versuche, wie lange man absitzen lassen muss.

Resultat ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Absitzzeit	Mittel in mm^3 pr 4,5 mg $K^{\cdot}$	Grösster Fehler vom Mittel in		
		mm^3	mg $K^{\cdot}$	% $K^{\cdot}$
1/2 Stunde	19,7	0,2	0,045	1 %
1 »	20,0	0,2	0,045	1 »
2 Stunden	19,9	0,1	0,023	0,5 »
3 »	19,9	0,1	0,023	0,5 »
14 »	22,1	0,2	0,045	1 »

Nach 3 Stunden ist der Niederschlag noch nicht quantitativ ausgefällt. Es ist gleichgültig, ob man 1 oder 3 Stunden absitzen lässt. Lässt man nur 1/2 Stunde absitzen, so ist das Volumen des Niederschlags ein wenig kleiner. Trotzdem der Niederschlag nach 3 Stunden noch nicht quantitativ ausgefallen ist, soll doch versucht werden, ob man bei 1 1/2-stündigem Absitzenlassen Proportionalität zwischen Volumen und Gewicht bekommt.

II. Versuche, von welchen Einfluss die Konz. an $K^{\cdot}$ auf das relative Niederschlagsvolumen ist.

Fällung: 15 ccm Lösung (= x mg $K^{\cdot}$) bei Zimmertemperatur mit 5 ccm Reagens gefällt, 1 Stunde stehen lassen und 15 Minuten zentrifugiert:

mg $K^{\cdot}$	mm^3	mm^3 für 1 mg $K^{\cdot}$	Fehler vom Mittel	
			mg $K^{\cdot}$	%
0,3	—	—	—	—
0,6	2,1	3,5	0,12	25 %
0,75	3,0	4,0	0,07	11 »
0,9	3,5	3,9	0,10	12 »
1,5	6,3	4,2	0,07	5 »
2,1	9,2	4,3	0,02	1 »
3	13,2	4,4	0	0
4	17,2	4,3	0,09	2 »
4,5	20,0	4,5	0,05	1 »
5	21,8	4,4	0	0
6	26,2	4,4	0	0

Fehler berechnet unter der Annahme, dass 1 mg K = 4,4 mm^3 ist.

Gute Reproducierbarkeit besteht also bei einem Gehalt von $2-6$ mg $K^{\cdot} = 25 \frac{mm}{2} - 80 \frac{mm}{2}$. Ist weniger als 2 mg vorhanden, so ist der Fehler gross; es muss dann ein anderes Mittel angenommen werden.

Fehler bei 0,6—1,5 mg K, wenn als Mittel für 1 mg K 3,9 mm^3:

Einwage in mg $K^{\cdot}$:		0,6	0,75	0,9	1,5
Fehler in	» $K^{\cdot}$:	0,04	0,02	0	0,11
	% $K^{\cdot}$:	1,1 %	2,5 %	0	7 %.

Bei der praktischen Ausführung der Analyse muss man zwei Röhren mit Testlösungen mitzentrifugieren, eine mit 3 mg zur Bestimmung von Volumen über 20 $\frac{mm}{2}$ und eine mit 0,75 mg,

zur Bestimmung unter 20 $\frac{mm}{2}$. Grösster Fehler ist dann 0,1 mg $K^{\cdot}$ bei Einwage von 1,5—6 mg und 0,04 mg bei Einwage von 0,5—1,5 mg.

III. Versuche, über den Einfluss des Alters des Reagenses.

Natriumkobaltinitritlösung muss immer frisch bereitet werden. Es soll untersucht werden, welchen Einfluss es auf das Niederschlagsvolumen hat, wenn man verschieden altes Reagens anwendet.

Alter des Reagenses:	Niederschlagsvolumen:
1 Stunde	19,4
14 Stunden	20,0
20 »	20,1
48 »	20,1
4 Tage	20,6

IV. Versuche, über den Einfluss der Menge des Reagenses auf das Niederschlagsvolumen.

ccm Reagens:	mm^3:	Mittel:
2	14,9—16,8	15,9
3	17,8—18,4	18,1
4	17,4—19,2	18,3
5	19,9—20,2	20,0
6	20,2—21,0	20,6

Zentrifugat aus Versuch mit 5 und 6 ccm Reagens gibt nach weiterem Zusatz von 10 ccm Reagens nach 24 Stunden keinen Niederschlag mehr, also sind 5 ccm Reagens für die quantitative Ausfällung genügend. Die Erhöhung des Volumens bei 6 ccm Zusatz kommt daher, dass der Niederschlag zu grösseren Partikeln zusammensintert.

V. Einfluss des NaCl-Zusatzes auf das Niederschlagsvolumen.

Verhältnis von Na : K darf 50 : 1 sein, ohne merklichen Fehler zu verursachen. Je mehr $Na^{\cdot}$, desto ungleichmässiger ist der Kristallhabitus; bei sehr viel $Na^{\cdot}$ sintert der Niederschlag ganz zusammen.

mg $Na^{\cdot}$ auf 1 mg $K^{\cdot}$:	200	100	50	0
mm^3:	13,8	13,7	13,5	13,4

VI. Einfluss von $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\prime}$, $SO_4^{\prime\prime}$, $NO_3^{\prime}$, $PO_4^{\prime\prime\prime}$.

a.	$Ca^{\cdot\cdot}$	ohne	Eifluss,	wenn	auf	1	Teil	$K^{\cdot}$	300	Teile $Ca^{\cdot\cdot}$.
b.	$Mg^{\cdot\cdot}$	»	»	»	»	»	»	»	60	» $Mg^{\cdot\cdot}$.
c.	$Cl^{\prime}$	»	»	»	»	»	»	»	50	» $Cl^{\prime}$.
d.	$SO_4^{\prime\prime}$	»	»	»	»	»	»	»	240	» $SO_4^{\prime\prime}$.
e.	$NO_3^{\prime}$	»	»	»	»	»	»	»	500	» $NO_3^{\prime}$.
f.	$PO_4^{\prime\prime\prime}$	»	»	»	»	»	»	»	1	» $PO_4^{\prime\prime\prime}$.

VII. Zusatz von NH_4Cl.

Einfluss von NH_4 auf das Niederschlagsvolumen ist natürlich sehr gross, da $NH_4^{\cdot}$ selbst vom Reagens gefällt wird.

Volumen eines Niederschlags von 3 mg $K^{\cdot}$ bei einem Zusatz von

0,9	0,45	0,23	0 mg $NH_4^{\cdot}$
= 17,2	14,2	13,4	13,1 mm^3.

Arbeitsvorschrift zur sedimetrischen Kaliumbestimmung als Kaliumnatriumkobaltinitrit.

1. Reagens:

Reagens wird nach HAMBURGER so bereitet:

50 g krystallisiertes $C\text{-}o(NO_3)_2$ werden in 100 ccm H_2O gelöst und die Lösung mit 25 ccm Eisessig versetzt. Lösung A.

Daneben werden 50 g $NaNO_2$ (Kaliumfrei) in 100 ccm H_2O gelöst. Lösung B.

Um aus den beiden Flüssigkeiten das Reagens auszufertigen, mischt man 6 Volumteile A mit 10 Volumteilen B.

Man wartet etwa 8 Stunden mit dem Gebrauch des Reagenses. Es ist 2 Tage brauchbar.

Ausführung der Bestimmung: Die neutrale od. schwach essigsäure Lösung, in der $K^{\cdot}$ bestimmt werden soll, befindet sich in den Zentrifugiergefäss mit enger Kapillare und beträgt 15 ccm. Sie muss frei von $NH_4^{\cdot}$ sein und darf höchstens 1 mg $PO_4^{\prime\prime\prime}$ enthalten. Diese Lösung wird bei Zimmertemperatur mit 5 ccm des obengenannten Reagenses versetzt und 1 1/2 Stunden stehen lassen. Während dieser Zeit bildet sich der Niederschlag und füllt allmählich die Kapillare an. Es ist durch Aufwirbeln mit dem Platindraht dafür zu sorgen, dass der Niederschlag sich nicht am konischen Teil der Röhre ansammelt. Nach 1 1/2 Stun-

den kann dann zentrifugiert werden; 15 Minuten zentrifugieren bei Geschwindigkeit 3250 genügt für Volumenkonstanz. Man muss jedesmal 2 Röhren mit Testlösung mitzentrifugieren. 1 Röhre enthält 3 mg $K^{\cdot}$ zur Bestimmung von Volumen über 20 $\frac{mm}{2}$ und eine mit 0,75 mg zur Bestimmung von Volumina unter 20 $\frac{mm}{2}$. Grösster Fehler ist dann 0,1 mg $K^{\cdot}$ bei Einwage von 1,5—5 mg und 0,04 mg bei Einwage von 0,5—1,5 mg.

Wir erhielten als Volumen von 1 mg $K^{\cdot}$, errechnet aus Niederschlagsvolumina von 1,5—5 mg, 4,4 mm^3, errechnet aus Niederschlagsvolumina unter 1,5 mg, 3,9 mm^3. Wir erhielten die Niederschlagsvolumina mit geringer Ausnahme bei allen vorhergehenden Untersuchungen; trotzdem glauben wir, nicht auf das Mitzentrifugieren von Testlösungen verzichten zu können, sei es nur um eine Kontrolle zu haben; denn es können leicht Unregelmässigkeiten im Gang der Zentrifuge eintreten, das Alter des Reagenses kann nicht ganz wie vorgeschrieben sein u.s.w.

Wie bei der Phosphorsäurebestimmung ist die Niederschlagsoberfläche in der Kapillare schief (Aufwirbeln mit den Platindraht half nicht zum Erfolg). Trotzdem ist es wohl möglich auf $^1/_4$ mm genau abzulesen. Das sich an der Oberfläche bildenden Niederschlagshäutchen bewirkt keinen Fehler im Niederschlagsvolumen.

IX. Zusammenfassung.

Die Arbeitsvorschriften der früher ausgearbeiteten sedimetrischen Analysemethoden sind alle sehr speziell; eine Ausnahme machen die von HAMBURGER. Diese sind aber sehr kompliziert und beanspruchen daher lange Zeit zu ihren Ausführungen.

Deshalb wurde hier ein Versuch gemacht eine Schnellmethode auszuarbeiten, die so einfach wie möglich sei.

Schon bei den ersten orientierenden Versuchen sahen wir, wie sehr das Niederschlagsvolumen von den Fällungsbedingungen abhängig ist, eine Folge der grossen Abhängigkeit des Kristallhabitus von den Fällungsbedingungen. Eine gute Reproduzierbarkeit des Niederschlagsvolumens ist nur zu erhalten, wenn der Kristallhabitus regelmässig ist, also gleichmässige, einfachgeformte, möglichst kleine Kristalle oder gleichmässige Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren. Auch darf der Kristallhabitus

Tabelle VI.

Zusammenfassung der ausgearbeiteten Bestimmungen.

Zu bestimm. Ion	Bestimmungsform	Es kann bestimmt werden mg Ion	Fehler in mg Ion	Niederschlag von 1 mg Ion erfüllt ungefähr mm^3	Temperatur der Fällung	Zeit zwischen Fällen und Zentrifugieren	Zentrifugierdauer bis zu konst. Volumen in Stunden	Bemerkungen
SO_4''	$BaSO_4$	4—16	0,1—0,5	1,3	100°	10 Minut.	1/4	Konz. der SO_4'' darf nur zwischen $\frac{n}{13}-\frac{n}{20}$ variieren. 10 ccm Lösung = 1.4—12 mg SO_4''.
$Ca^{\cdot\cdot}$	CaC_2O_4	0,2—1,2	0,03—0,06	17	15°	20 Minut.	1/2	Konz. der $Ca^{\cdot\cdot}$ darf nur zwischen $\frac{n}{200}-\frac{n}{450}$ variieren. 10 ccm Lösung = 0,4—1 mg $Ca^{\cdot\cdot}$.
$Mg^{\cdot\cdot}$	$MgNH_4PO_4$	0,2—5	0,05—0,1	77	15°	1 Stunde	1 1/2	10 ccm Lösung gefällt mit 10 ccm Reagens.
PO_4'''	$[PO_4(MoO_3)_{12}](NH_4)_3$	0,1—1,5	0,01—0,04	16	100°	1/2 Stunde	1/4	15 ccm Lösung gefällt mit 10 ccm Reagens.
$K^{\cdot}$	$[Co(NO_2)_6](KNa)_3$	0,6—6	0,02—0,07	4	15°	1 Stunde	1/4	15 ccm Lösung gefällt mit 5 ccm Reagens.

nicht sehr von den Fällungsbedingungen abhängig sein. Daher wurde mit Kristallisationsversuchen begonnen, die bezweckten, die Bedingungen zu finden, bei denen man eine Fällung von gleichmässigen Kristallhabitus erhält. Das Zentrifugieren diente dabei vor allem, um zu erfahren, ob die Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren regelmässig sind. Waren Fällungen gefunden, die entweder einen gleichmässigen Kristallhabitus zeigten oder gleichmässige Kristalltrümmer nach dem Zentrifugieren, versuchten wir mit diesen Fällungen, ob eine bestimmte Substanzmenge immer das gleiche Niederschlagsvolumen ergibt. Die Fällung, die diese Bedingung erfüllte, wurde dann dazu benutzt, um zu sehen, ob eine n-fache Gewichtsmenge auch ein n-faches Niederschlagsvolumen ergibt. War auch dies der Fall, so wurde der Einfluss der Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration der beteiligten Stoffe, Begleitstoffe und deren Konzentration) auf die Reproducierbarkeit des Niederschlagsvolumens untersucht und danach die Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

Über die zusammenfassenden Resultate siehe Tabelle VI. Man ersieht, dass die Bestimmung von $Mg^{\cdot\cdot}$, PO_4''' und $K^{\cdot}$ allgemein anwendbar ist, die von SO_4'' und $Ca^{\cdot\cdot}$ nur in bestimmten Fällen, wenn sich die Konzentrationen an diesen Ionen nicht sehr ändert.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der Schnelligkeit, mit der die Analysen ausgeführt werden können, was erreicht wird einerseits dadurch, dass es möglich ist mehrere Bestimmungen[1] gleichzeitig auszuführen, anderseits durch einfache Fällungbedingungen und kurze Zentrifugierdauer.

X. Literaturverzeichnis.

1. Eggertz, Berg- und Hüttenmänner, Ztg 19 (1860), S. 412. *Bestimmung von Phosphor in Eisen durch Volumenmessung des Ammoniumphosphormolybdat. Zentrifuge nicht angewandt.*
2. Götz, Stahl und Eisen 7 (1883), S. 118. Wie 1. *Anwendung der Zentrifuge.*
3. Wedding, Eine schnelle Phosphorbestimmung in kohlenstoffarmen Eisen. Stahl und Eisen 1887, Heft 2, S. 118.
4. Bormann, Die Götz'sche Phosphorbestimmung. Z. f. angew. Ch. 1889, S. 638, *wie 3 aber auch anwendbar für kohlenstoffreiches Eisen.*
5. Reinhardt, Chem. Ztg 15 (1891), S. 410, *wie 4.*

[1] Abhängig von Anzahl der Zentrifugiergefässe.

6. HEDIN, Skand. Arch. f. Physiol. 2 (1890), S. 134 u. 360. *Volumen der roten Blutkörperchen.*
7. HAMBURGER, Centralbl. f. Physiol., 17. Juni 1893. *Einfluss des osmotisches Drucks auf das Volumen der roten Blutkörperchen.*
8. L. AUFRECHT, Eiweissbestimmung im Harn. Deutsche med. Wochenschrift 1909, nr. 46.
9. STRZYZOWSKI, Zur Bestimmung von Urineiweiss auf zentrifugalem Wege. Z. f. physiolog. Ch. 88 (1913), S. 25. *Volumen des Eiweisses ist abhängig von Temperatur, Dichte der Flüssigkeit, Tourenzahl der Zentrifuge und Zentrifugierdauer.*
10. O. SAMTER, Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn. Z. f. physiolog. Ch. 88, S. 212.
11. E. POZZI-ESCOT, Schnellbestimmung von Nickel bei Gegenwart von Kobalt. Bull. Soc. Chim. de France (4) 3.777 (1908). Chem. Centralbl. 1908, II, S. 637. *Fällung des Nickels als Nickelammonium-molybdat und Messung des zentrifugierten Niederschlagsvolumens.*
12. HAMBURGER, Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen. Biochem. Ztschrft 71 (1915), S. 415. *Fällung als Kaliumnatriumkobaltinitrit.*
13. HAMBURGER, Mikrovolumetrische Bestimmung sehr geringer SO_4''-Mengen. Biochem. Ztschrft 77 (1916), S. 168. *Messung des Volumens von* $BaSO_4$.
14. HAMBURGER, Bestimmung von Schwefel im Harn. Z. f. physiolog. Ch. 100 (1917), S. 220.
15. HAMBURGER, Die Zentrifuge im chem. Laboratorium. Z. f. anal. Ch. 56 (1917), S. 101. *Zentrifuge zu qualitativen und quantitativen Arbeiten.*
16. KLEINMANN, Bestimmung der Phosphorsäure III. Biochem. Z. 99 (1919), S. 105. *Fällung als Phosphorammoniummolybdat und Bestimmung dessen Volumen. Arbeitsweise ganz analog der von* HAMBURGER.
17. O. ARRHENIUS, New Methods for the Determination of potassium and ammonium. Meddelanden från K. Vetenskapsak. Nobelinst., Band 4, N:o 6 (1920). *Fällung von Kalium als Kaliumnatriumkobaltinitrit.*
18. O. ARRHENIUS, Quantitative Analysis by centrifuge. Journal of the American Chemical Society, vol. XLIV, nr. 1, Januar 1922.
19. P. FABARON, Analyseur-doseur volumétrique. Ann. chim. analyt. appl. 5. 161. Chem. Centralbl. 1923, IV, S. 630.
20. H. COPAUX, Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphorsäure. C. r. d. l'Acad. des sciences 173, 656—58, 17 (10. 1921) und Chem. Centralbl. 1922, IV, 212.
21. I. DARIC, Neue Beobachtungen und Versuche über die Schnellbestimmung der Phosphorsäure nach dem Verfahren von H. COPAUX. Bull. Soc. Chim. de France (4) 35, 409—14 und Chem. Centralbl. 24, II, 4. 212.
22. HAHN, Quantitative Analyse, I. Auflg. 1922. *Hinweis auf die Arbeiten von* HAMBURGER.
23. W. SAMTER, Analytische Schnellmethoden. II. Auflg. 1923. *Warnung vor zu grosse Hoffnung.*
24. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 1921. Abt. I Teil 3, S. 855. *Aufsatz von* HAMBURGER *über seine Arbeiten.*

25. M. I. Van't Kruys, Die quantitative Bestimmung von $BaSO_4$ neben Substanzen, welche das Resultat beeinflussen. Z. f. anal. Chem. 49 (1910), S. 393.
26. Balarew, Zur Bestimmung von Schwefelsäure als $BaSO_4$. Angabe zur Existenz einer Komplexbariumschwefelsäure. Z. f. anorg. Chem 123 (1923), S. 69.
27. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. Auflg., Band I, S. 72. *Qualitative Prüfung auf* Ca".
28. Groth, Chemische Kristallographie, III. Teil (org. Band), S. 129. *Kristallform von Calciumoxalat.*
29. Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, 4. Auflg., I. Teil, S. 52. *Qualitative Prüfung auf* Ca".
30. Erdenbrecher, Einiges über Kalziumoxalatefällungen. Mikrokosmos 16 (1922/23), Heft 11. *Alkalische und saure Fällung. Zwei Mikrophotographien.*
31. Karl Bube, Ueber das Magnesiumammoniumphosphat. Z. f. anal. Chem. 49 (1910), S. 527—596. *Existenz zweier Hydrate.*
32. B. Schmitz, Ein Beitrag zur Herstellung des Magnesiumammoniumphosphatniederschlags für die Bestimmung der Phosphorsäure bezw. der Magnesia. Z. f. anal. Ch. 65 (1925), S. 46. *Zusatz von* NH_4Az.
33. Jörgensen, Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure. Z. f. anal. Ch. 46 (1907), S. 370. *Direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorammoniummolybdat.*
34. Christensen, Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdänsäure. Z. f. anal. Chem. 47 (1908), S. 529. *Wie 33.*
35. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 7. Auflage, II. Band, S. 372. *Fällung nach* Woy.
36. Karl Gilbert, Die Bestimmung des Kaliums nach quantitativer Abscheidung desselben als Kaliumnatriumkobaltinitrit. Dissertation. Tübingen 1898. *Ermittlung der Zusammensetzung von Kaliumnatriumkobaltinitrit. Einfluss fremder Ionen auf die Fällung.*
37. Kohlschütter, Über somatoide Bildungsformen. Helv. chim. Acta, Vol. VIII (1925), Fasc. V und VI.

Tryckt den 30 april 1926.

Uppsala 1926. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 15.

The chain reaction theory of negative catalysis. II.

The two stages in auto-oxidation reactions.

By

HANS L. J. BÄCKSTRÖM.

With 10 figures in the text.

Communicated September 14th 1927 by S. ARRHENIUS and ROB. E. FRIES.

On CHRISTIANSEN's theory of negative catalysis, those thermal reactions which exhibit this phenomenon in a marked degree are assumed to be thermal chain reactions, analogous to the chain reactions known to photochemistry. It is assumed, in other words, that these reactions are characterized by the fact that a primary reaction, brought about in the same manner as in other thermal reactions, causes the activation of a second molecule of the reacting substance, and when this molecule reacts, a third molecule is activated, and so forth. For the details of the theory, the papers of CHRISTIANSEN[1], and CHRISTIANSEN and KRAMERS[2], should be consulted; it will suffice to mention here that the secondary activations are assumed to occur as the result of an energy transfer in collisions between newly-formed molecules of the reaction product and other molecules of the reactants.

[1] (a) CHRISTIANSEN, Dissertation, Copenhagen, 1921. (b) CHRISTIANSEN, J. Phys. Chem., **28**, 145 (1924).

[2] CHRISTIANSEN and KRAMERS, Z. physik. Chem., **104**, 451 (1923).

In a foregoing paper[1], some experimental results were presented that strongly support this theory. Three typical reactions showing negative catalysis were selected for investigation, viz. the auto-oxidation of benzaldehyde, enanthaldehyde, and solutions of sodium sulfite, and a study was made of the effect of light upon these reactions. In all three cases it was found (1) that every light quantum absorbed causes a great number of molecules to react, i. e. that the photochemical reaction is a chain reaction[2]; (2) that also the photochemical reaction shows negative catalysis; and (3) that there is an unmistakeable parallelism between thermal and photochemical reaction as regards the action of different inhibitors. There seem to be good reasons for believing, therefore, that the reaction mechanism is analogous in the two cases and, consequently, that these reactions actually represent instances of thermal chain reactions.

Since the researches of ENGLER, BACH, and others[3] we have reasons to believe, however, that all auto-oxidation reactions occur in two steps, the first oxidation product being a peroxide which then reacts with another molecule of the substance, forming the final reaction product. The relative rates of the two reactions vary from case to case; sometimes, as for instance with turpentine, the second step proceeds relatively slowly, so that the peroxide accumulates in the liquid during the course of the oxidation; in other cases, as in the oxidation of sulfite solutions, the second reaction is so rapid that the peroxide disappears as fast as it is formed.

The question then arises which of the two reactions

$$A + O_2 = AO_2; \text{ and } AO_2 + A = 2\,AO$$

leads to the activation of other molecules of the auto-oxidizable substance (A). In order to decide this question a special study has been made of the two steps in auto-oxidation reactions, the reactions investigated being the same as in the foregoing paper.

---

[1] BÄCKSTRÖM, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1460 (1927).

[2] The maximum quantum yields observed in the three reactions mentioned were approximately 10,000, 15,000, and 50,000 molecules per quantum, respectively.

[3] See for instance: ENGLER und WEISSBERG, Kritische Studien über die Vorgänge der Auto-oxydation, Braunschweig, 1904.

Experimental.

In the case of benzaldehyde, which has been most extensively studied, the primary peroxide is probably identical with benzoperacid[1], a substance synthesized by BAEYER and VILLIGER.[2] Like other peroxides this substance has strong oxidizing properties and can be determined iodimetrically. The fact that the peracid occurred in benzaldehyde solution, necessitated a deviation from the ordinary procedure, however, in that a sufficient quantity of alcohol, acetone, or other suitable solvent, had to be added in order to make the aldehyde miscible with the water solutions of potassium iodide and sodium thiosulfate. Under these conditions the starch reaction fails, but the colour of the iodine itself is strong enough for a titration which is accurate to about one drop of N/100 thiosulfate.

By this method it is found that an aldehyde sample which has been shaken with oxygen may contain considerable quantities of benzoperacid; if the sample is kept out of contact with oxygen, however, the peracid soon disappears by reacting with the aldehyde. The rate of this reaction was measured by means of an apparatus, the essential parts of which are shown in Fig. 1.

The procedure was as follows. Benzaldehyde was shaken with oxygen or air for a few minutes, and a sample of about 15 cc. was introduced into tube A, through which a current of nitrogen was passing, entering through the semi-capillary tube B and leaving through tube C. This current served both to keep out the air and to stir the liquid. As seen from the figure, the gas could also be passed over the liquid instead of through it, but this was seldom done. From time to time samples were taken out with 1-cc. pipettes. For this purpose the pipette was attached to a long rubber tube (D) which was connected to the gasometer, and the pinch-cocks E, F and G were opened for a moment, which caused the air to be replaced by nitrogen, both in the pipette and in the rubber tube H. The pipette was then immediately introduced into A through

[1] JORISSEN and van der BEEK have recently succeeded in preparing this compound by oxidizing an acetone solution of benzaldehyde (Rec. trav. chim., **45**, 245, 1926). It should be mentioned that the experiments described in this section were begun, and the principal results obtained, in December, 1925.

[2] Berichte, **33**, 1569 (1900).

tube C, into which the rubber stopper K fitted exactly, and the pinch-cocks F and G were opened; the gas current through B then caused the liquid to rise in the pipette. When the mark had been reached, F and G were again closed and the pipette was emptied into an alcoholic KI-solution, by opening

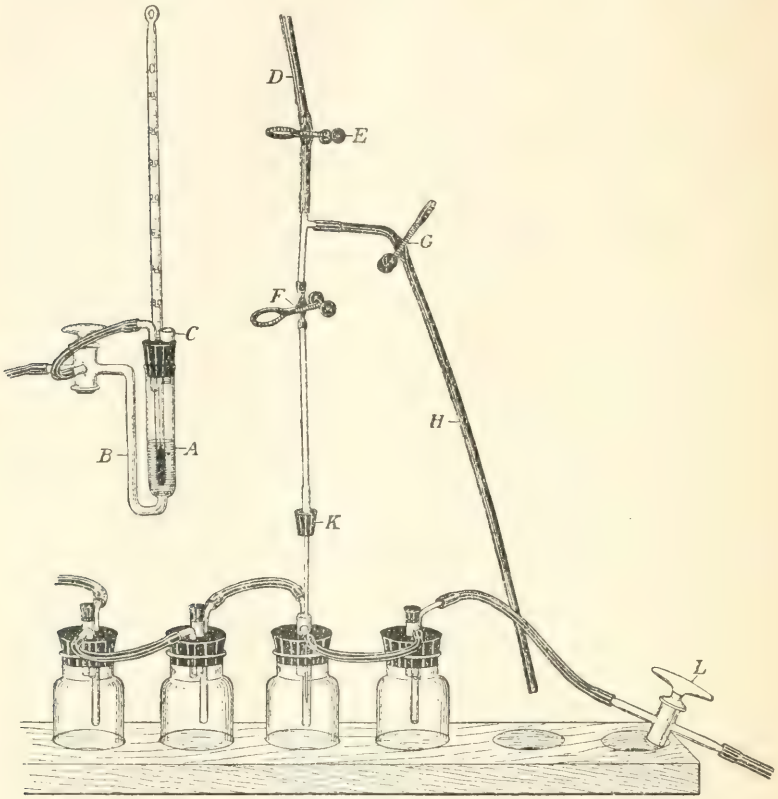


Fig. 1.

E and F. It was rinsed out twice with the solution by opening F and G and sucking through H, and then again blowing out with nitrogen as before.

The bottles used for receiving the samples are shown in the lower part of the figure; they were joined together with pieces of vacuum tubing and formed a closed system which could be evacuated and filled with nitrogen. A current of this

gas was passed through the system from the beginning of the experiment until the end of the last titration. Before opening a bottle in order to introduce a sample or perform a titration, stopcock L was always closed, so that the gas current passed out, instead, through the opening in the bottle, thus preventing diffusion of air into the system.

The nitrogen was obtained from a tank and purified by passing through a system of wash-bottles containing either alkaline sodium hydrosulfite solution or solid copper in an ammoniacal solution of ammonium carbonate, the latter method being found the more reliable. The gas was stored in a gasometer over concentrated sulfuric acid; before being used, it was freed from traces of CO_2 and SO_2 by passing through a soda-lime tower and a calcium chloride tube.

The thiosulfate solution was obtained from a microburette holding 3 cc. and graduated in 1/50 cc. The true volume of the different 1-cc. pipettes was 1.046 ± 0.002 cc. Each of the titration bottles was charged with 1—2 g. of solid potassium iodide, 0.5 cc. of water and 10 cc. of 95 % alcohol; in case of need, more alcohol was added during the titration. Special experiments showed that the same results were obtained when the alcohol was replaced by acetone.

The temperature of the aldehyde in A was kept constant by means of a stirred water-bath, made of glass, the temperature of which was adjusted at frequent intervals.

By this method it was found that the reaction between peracid and aldehyde is pseudo-unimolecular, as shown for instance by Tables 3 and 4; this might be expected since the aldehyde is always present in great excess.

The primary reaction.

The following experiments prove that the primary product of the photochemical reaction is benzoperacid, and that a large number of molecules of this substance are formed for every light quantum absorbed by the aldehyde. Since pure benzaldehyde shows a »dark reaction» which is inconveniently high, they were carried out on a sample of aldehyde to which a suitable quantity of alcohol had been added (75 cc. of aldehyde +4.5 cc. of 95 % alcohol); this has the effect of reducing the

dark rate to a very small value without affecting the light rate too much, and thus makes it possible to study the photochemical reaction by itself.

A sample of this mixture was cooled to 0° and shaken with oxygen in the light of the mercury arc for a few minutes; it was then introduced into tube A, which was in this case surrounded by ice, and the reaction rate was determined (Table 1). The figures in column 2 refer to the moment when the sample was mixed with the KI solution.

Table 1.

Sample No.	Time in min.	Thiosulfate in cc.	
		Obs.	Calc.
1	0	1.16	1.128
2	5.2	.85	.862
3	11.5	.63	.622
4	19.35	.39	.414
5	28.15	.27	.263
6	36.75	.17	.168

The figures in column 4 were calculated from the formula $\log c = 0.0524 - 0.02249\ t$, (where c = number of cc. of thiosulfate; t = time) obtained by the method of least squares. It corresponds to a »half-period» of 13.4 minutes.

Another sample of the aldehyde-alcohol mixture (4 cc.) was introduced into a shaking tube, made of glass[1], and was kept for several hours in contact with pure nitrogen at room temperature; blank experiments showed that at the lapse of this time any peracid originally present had entirely disappeared. It was then immersed in the bath which was filled with ice and distilled water, and was being stirred by means of a metal stirrer attached to the shaking machine ordinarily used for shaking the tube. In spite of the vigorous stirring the temperature of the bath did not quite reach 0°, but after about 15 min. it had become practically constant and equal to 0.3°. The stirring was then discontinued, the stirrer removed, and the

[1] This part of the experimental technique was described in the foregoing paper.

tube put in its place. It was evacuated for a second by connecting it with an evacuated flask, and filled with oxygen by connecting it with the gas burette; these two operations could be accomplished simply by turning a stopcock and took no appreciable time. The shaking was then started immediately (at »0 min.»). The first burette reading was taken one minute later.

Table 2.

Temperature	Time (min.)	Burette reading (cc.)
	0	—
	1	31.29
	2	.22
	3	.18
	4	.13
	5	.11
0.32°	8	.08
	11	.06
	14	.03
0.30°	18	.01
	22	31.00
	26	30.98
	29	.96
	31	.94
	31.5	Light on
	32.5	.55
	33.5	30.15
	34.5	29.75
	35	Light off
	35.5	29.53
	36	.51
	37	.50

Between 31.5 and 35 minutes the tube was illuminated with the mercury arc; 2 minutes later the stirring was stopped and the tube removed from the bath, and its contents were emptied into an alcoholic KI solution (at 38.1 min.). The walls of the tube were washed first with alcoholic KI and then with alcohol, and all the liquid transferred to a bottle through which a current

of pure nitrogen was passing, all operations being carried out without delay in order to prevent further oxidation as much as possible. The iodine liberated corresponded to 11.67 cc. of 0.008977 N thiosulfate or 0.0524 millimoles of peracid. This figure should be compared with the total quantity of oxygen taken up, expressed as peracid and reduced to the time of mixing. The experimental values cannot be used without correction, however, because the relatively high values observed for the dark rate during the first minutes and the subsequent falling off in the reaction velocity were undoubtedly caused by two sources of error: first it took some time before the bath had again reached constant temperature, and secondly the walls of the burette had become wetted with concentrated H_2SO_4 during the process of filling the shaking vessel with oxygen, and the gradual flowing back of this liquid caused the meniscus to rise. During the last 17 minutes preceding the illumination period, however, the observed rate is constant, within limits of error, and equal to 0.0053 cc./min., and it may be assumed that this was the actual rate during the whole period of 31.5 minutes before the illumination was started. It should be noted that the effect of this correction on the final result is comparatively slight since, with a half-period of 13.4 min., the greater part of the peracid formed during the first minutes must have disappeared before the time of mixing.

With a rate of absorption of 0.0053 cc./min. during 31 5 minutes and with a half-period for the reaction between aldehyde and peracide = 13.4 min., the number of cc. of oxygen present as peracid at the end of this time (c) turns out to be 0.082 cc. from the following formulae:

$$\frac{dc}{dt} = 0.0053 - \frac{c \ln 2}{13.4};$$

$$\log \frac{0.0053}{0.0053 - \frac{0.693\, c}{13.4}} = \frac{31.5 \log 2}{13.4}.$$

In a similar manner all the oxygen taken up can be reduced to the time when the aldehyde was mixed with the KI solution; the value found is 1.184 cc. Since the temperature in the

gas burette was 19.4° this corresponds to 0.0493 millimoles, a value agreeing within 6 % with that found iodimetrically. A second experiment with an illumination period of only 3 minutes gave 0.0470 millimoles iodimetrically against 0.0444 calculated from the volume of oxygen absorbed. The agreement is within the limits of error.[1]

These experiments indicate that the photochemical reaction between benzaldehyde and oxygen leads to the formation of stable benzoperacid molecules that do not react further except as the result of thermal activation. As will be seen later, however, this latter statement is not strictly true since also the reaction between aldehyde and peracid is light-sensitive, but there is no doubt that the main reaction occurring during a short illumination period is: $C_6H_5CHO + O_2 = C_6H_5CO_3H$. In order to account for the high quantum yields reported in the preceding paper, we must therefore assume that this reaction is accompained by secondary activations of the kind mentioned in the introduction.

In the present experiment the quantum yield was rather low, due to the presence of the alcohol; is was estimated[2] that 430 molecules of peracid were formed for every light quantum absorbed by the aldehyde.

An independent proof that the photochemical oxidation of benzaldehyde results in the formation of benzoperacid, was obtained by a method which was based on the following considerations.

When benzoperacid reacts with KI, one mole of benzoic acid disappears for every mole of peracid:

$$C_6H_5CO_3H + C_6H_5COOH + 2\,KI = 2\,C_6H_5COOK + I_2 + H_2O.$$

In the reaction: $I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6$, there is no change in acidity.

[1] As will be seen later (p. 14), the rate of the reaction between peracid and aldehyde is sometimes found to be materially different in different experiments; it therefore constitutes a weakness of this method that the »half-period» had to be determined in a special experiment. This source of error is not present in the second method (Tables 3, 4 and 5).

[2] For the details of this estimate, see p. 17. The tube was illuminated through a vertical slit, 3 mm. wide, placed in front of the thermostat window; the lamp was burning at 399 watts, and its distance from the slit was 200 cm.

In the reaction: $C_6H_5CO_3H + C_6H_5CHO = 2\ C_6H_5COOH$, two moles of benzoic acid are formed for every mole of peracid reacting.

If therefore an aldehyde containing peracid (and some benzoic acid) is kept in the absence of oxygen, and successive samples are taken out and titrated, the acidity should increase by 3 equivalents for every mole of peracid disappearing. That this is actually the case appears from the following experiment (Table 3). The benzoic acid was determined after the titration with thiosulfate, by titrating with CO_2-free, 0,02634 N NaOH, using thymol blue as an indicator. Since the thiosulfate solution was 0.009124 N, a decrease in peracid concentration of 1 cc. of thiosulfate should give an increase in acidity of

$$\frac{0.009124 \times 3}{2 \times 0.02634} = 0.520 \text{ cc. NaOH.}$$

The experiment was performed with pure aldehyde and at 0°. Between 12.4 and 14.4 min. the greater part of the liquid was taken out from the reaction tube with a pipette and shaken with air in the light of the mercury arc.

Table 3.

Sample No.	Time min.	Thiosulfate		NaOH cc.	Thio. ×0.52	Sum	Mean
		Obs.	Calc.				
1	0	0.09	—	2.92	0.05	2.97	
2	3.7	0.10	—	2.91	0.05	2.96	2.97
3	7.5	0.11	—	2.91	0.06	2.97	
4	18.0	2.865	2.85	2.72	1.49	4.21	
5	21.2	2.61	2.58	2.85	1.36	4.21	
6	25.75	2.22	2.24	3.05	1.15	4.20	
7	32.8	1.79	1.80	3.28	0.93	4.21	4.21
8	36.5	1.61	1.61	3.37	0.84	4.21	
9	131.5	0.23	(0.09)	4.12	0.12	(4.24)	
10	135.9	0.19	(0.08)	4.14	0.10	(4.24)	

Samples 9 and 10 were taken out very much later than the others and indicate that the nitrogen was practically, but not perfectly, free from oxygen. The sum of »NaOH» and »Thio. $\times 0.52$» should be constant, and this is indeed found to be the case. The differeece between 4.21 and 2.97 gives a measure of the total amount of oxygen taken up during the shaking; if present as peracid this would have required 3.58 cc. of thiosulfate. On the other hand, the figures in column 3, when extrapolated back to the time of shaking, 13.4 min. (with the aid of the formula: $\log c = 0.5162 - 0.01340\ (t - 13.4)$) give 3.28 cc., a value which is 8 % lower. The difference is undoubtedly due in part to the fact that when the liquid was taken out and shaken with air it became heated several degrees above 0°, in spite of all precautions, and that as a consequence the reaction proceeded slightly faster during the first few minutes than later.

Similar experiments that were performed in the dark showed that also in the thermal oxidation there is intermediate formation of peracid. (Table 4.) Here the aldehyde was not removed from the reaction tube, but a glass tube, through which a rapid current of oxygen was passing, was introduced into the liquid and kept there for 2 minutes. The aldehyde was carefully

Table 4.

Simple No.	Time	Thiosulfate		Thio. $\times 0.948$	NaOH	Sum	Mean
		Obs.	Calc.				
1	25.5	0.03		0.03	1.23	1.26	
2	28.1	0.05		0.05	1.24	1.29	1.28
3	30.2	0.045		0.04	1.26	1.30	
4	33.3	0.04		0.04	1.24	1.28	
O_2 on	36.0						
O_2 off	38.0						
5	40.1	0.76	0.78	0.72	1.08	1.80	
6	42.55	0.68	0.67	0.64	1.17	1.81	
7	44.8	0.58	0.58	0.55	1.25	1.80	1.80
8	47.3	0.50	0.50	0.47	1.33	1.80	
9	49.7	0.42	0.43	0.40	1.40	1.80	

shielded from light. Temperature 20°. 1 cc. 0.0305 N HCl = 1.105 cc. NaOH = 1.748 cc. thiosulfate. $3 \times 1.105/2 \times 1.748 = 0.948$.

The calculated values were obtained from the formula: $\log c = 0.974 - 1 - 0.0271\,(t - 37.0)$. The increase in the »Sum»: 1.80 — 1.28 = 0.52, corresponds to 0.82 cc. thiosulfate. For $t = 37.0$ the formula gives 0.94 cc. Since the slight peracid concentration found in the first 4 samples (0.04 cc.) must have been due to experimental errors, a correction of 0.04 cc. may be subtracted from the above result, making the agreement slightly better.

In another experiment (Table 5; shown graphically in Fig. 2) oxygen was passed for two minutes through an aldehyde which already contained peracid.

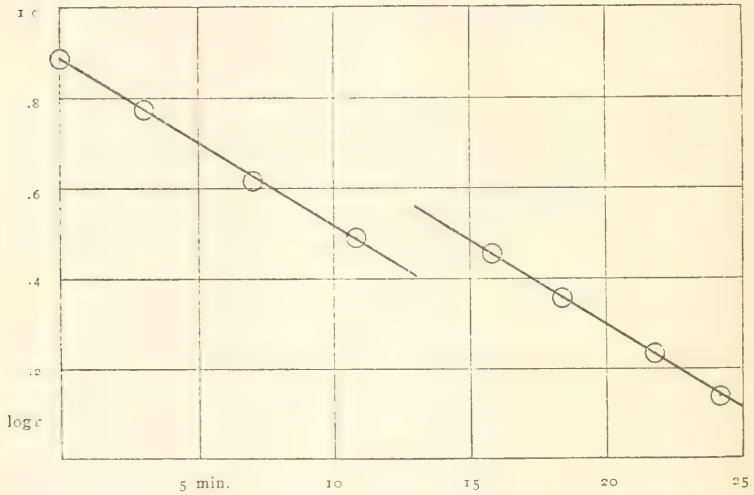


Fig. 2.

The calculated values were obtained from the two formulae: $\log c = 0.8872 - 0.03729\,t$ and $\log c = 1.0442 - 0.03729\,t$. For $t = 13.0$ they give 3.63 and 2.53, respectively, whence the increase in peracid concentration = 1.10 cc. of thiosulfate; on the other hand, the increase in total oxygen = 0.76 cc. NaOH corresponds to $0.76 \times \frac{1.748}{1.105} = 1.20$ cc. of thiosulfate.

Table 5.

Sample No.	Time	Thiosulfate		Thio. ×0.948	NaOH	Sum	Mean
		Obs.	Calc.				
1	0.0	7.73	7.71	7.33	3.78	11.11	
2	3.0	5.99	5.96	5.68	5.59	11.27	
3	7.0	4.15	4.23	3.93	7.28	11.21	11.21
4	10.8	3.09	3.05	2.93	8.30	11.23	
O_2 on	12.0						
O_2 off	14.0						
5	15.8	2.86	2.85	2.71	9.21	11.92	
6	18.4	2.28	2.28	2.16	9.82	11.98	
7	21.8	1.71	1.70	1.62	10.37	11.99	11.97
8	24.2	1.38	1.39	1.31	10.66	11.97	

The secondary reaction.

It has already been mentioned that the reaction between benzoperacid and benzaldehyde follows a pseudo-unimolecular course, and several examples of this have been given in the above tables. Table 6 shows with what accuracy the logarithmic formula may be obeyed. The thiosulfate solution was 0.00737 N. The calculated values were obtained from the formula: $\log c = 1.3337 - 0.035614\ t$.

Table 6.

Sample No.	Time	Thiosulfate	
		Obs.	Calc.
1	0	21.56	21.56
2	2.5	17.13	17.57
3	6.0	13.30	13.18
4	9.55	9.85	9.85
5	15.8	5.90	5.90
6	19.05	4.52	4.52
7	22.05	3.55	3.54
8	24.85	2.80	2.81

Sometimes deviations were observed, however, that seemed to be outside the limits of error; they were always in the direction that the rate decreased too rapidly with decreasing concentration; in other words, the half-period increased during the run. In one case, for instance, an apparent increase was observed from about 7.5 to 18 minutes, and this was probably not due to experimental errors as shown by the constancy of the sum of thiosulfate and NaOH, calculated as above. More abnormal still, is the fact that even if the unimolecular formula is obeyed, the value of the half-period varies in an irregular manner from one experiment to the other. This is shown, for instance, by Tables 4 and 5 given above. In these experiments the two samples of aldehyde were taken from the same bottle; yet the half-period in one case is 11.1 min., in the other 8.1 min.; and these do not represent extreme cases. Once a value of as much as 30.6 minutes was observed, but all the other values at 20° lie between 5.5 and 18 min., and most of them between 6 and 10. The writer is hoping that further work will reveal the reason for these seemingly abnormal results.

Some experiments were made with a view to finding out whether the secondary reaction shows negative catalysis as well as the primary reaction, but they yielded conflicting results. In one case the addition of 1 molecule of anthracene to 1400 molecules of aldehyde changed the half-period from 8.9 to 21.0 minutes; in this experiment a solution of anthracene in aldehyde was added during the run. In two other experiments, however, where the anthracene concentration was greater, viz. 1 mole in 380 and 1 mole in 670, the half-period was found to be only 7.0 and 6.4, respectively, whereas the pure aldehyde gave 5.5 minutes. The addition of 1 mole of picric acid in 480 of aldehyde changed the half-period from about 6 to 11.9 min., whilst resublimed benzoic acid, when added in a concentration of 1 mole in 14, caused practically no change in the reaction rate: only from 5.5 to 6.1 minutes. α-naphthol, which is a very strong inhibitor for the primary reaction, had no effect in a concentration of 1 mole in 1000.

In view of these conflicting results, and of the irregularities observed with the pure aldehyde, the only conclusion which can be drawn from these experiments is that if the reaction shows negative catalysis at all, it does so only to a relatively

very slight degree. From the standpoint of the chain reaction theory, there is therefore no need for assuming that the reaction between peracid and aldehyde causes the activation of other aldehyde molecules with the same efficiency as must be assumed for the primary reaction, if indeed it does so at all. As will be seen later, this conclusion is supported by experiments on the effect of light on the secondary reaction.

A few experiments have been made on the corresponding reaction for enanthaldehyde, yielding half-periods of about 30 minutes.

The effect of light on the secondary reaction.

The following experiments were carried out in the same manner as those described above, except that in the middle of the run the tube containing the aldehyde was subjected to in-

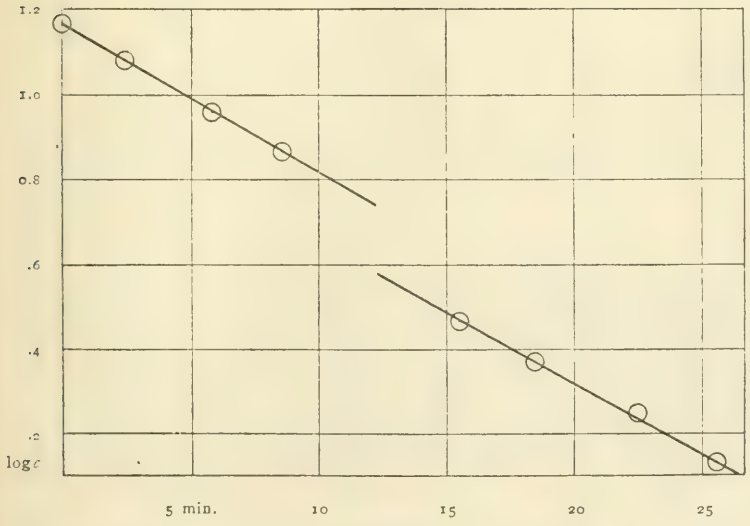


Fig. 3.

tense illumination with the mercury arc for 2.5 or 3 minutes. The transmission for ultraviolet light of the thick-walled glass thermostat was roughly determined by means of a monochromator and a fluorescent solution, and it was found that the

first ultraviolet line at 3660 Å was not noticeably absorbed, whereas for the next strong line at 3130 Å the absorption was practically complete. Since pure benzaldehyde does not absorb in the visible, the light used was therefore practically monochromatic and of the wave-length 3660 Å.

That the reaction is very definitely light-sensitive is shown by Table 7 (Fig. 3). The volume of the aldehyde was 15 cc. and the temperature 20.0°. 1 cc. 0.0305 N HCl = 1.105 cc. NaOH = 4.14 cc. thiosulfate.

Table 7.

Sample No.	Time	Thiosulfate		Thio. ×0.400	NaOH	Sum
		Obs.	Calc.			
1	0	14.63	14.63	5.85	11.56	17.41
2	2.4	12.08	12.06	4.83	12.47	17.30
3	5.8	9.09	9.17	3.64	13.57	17.21
4	8.6	7.31	7.31	2.92	14.46	17.38
Light on	11.03					
Light off	13 53					
5	15.57	2.90	2.94	1.16	16.19	17.35
6	18.47	2.35	2.35	0.94	16.50	17.44
7	22.47	1.77	1.72	0.71	16.61	17.32
8	25.6	1.35	1.35	0.54	16.82	17.36

On the logarithmic graph, the results may be represented by two straight lines that are very nearly parallel, as they should be: $\log c = 1.1632 - 0.0350\, t$ and $\log c = 0.9953 - 0.0338\, t$. When extrapolated to $t = 12.28$ min., they give $c = 5.44$ and $c = 3.80$, respectively, whence the light reaction is = 1.64 cc. of thiosulfate, or 0.66 cc. per minute. It may easily be shown that this simplified method of calculating the light reaction introduces no appreciable error.

The light intensity was not measured, but for the present purpose an estimate will be sufficient. The lamp was burning at 130 volts and 3.01 amperes = 391 watts and its distance from the reaction tube was 11 cm. Since it was burning in a horizontal position and its length was 12 cm., its »effective distance» from the tube may be calculated as approximately 11.5 cm. A

survey of the literature on quartz mercury vapour lamps[1] shows that when an air-cooled lamp is burning at the maximum wattage for which it has been designed (in this case 400 watts), $^1/_3$ of the electrical energy is converted into visible and ultraviolet light; but that, when the energy input is lowered, the intensity decreases approximately as the 2.6th power of the wattage. From a knowledge of the relative intensities of the different mercury lines, for which there are a number of rather concordant determinations, their absolute intensities may then be estimated. For the light used in these experiments, consisting of the strong line at 3660 Å and the very weak line at 3340 Å, I thus arrive at a total of $2.7\times10^{14}+0.1\times10^{14}=2.8\times10^{14}$ quanta per cm.^{2} per second at 1 meter distance when the energy input is 400 watts. The diameter of the reaction tube was 1.95 cm. and the height of the column of liquid 3.8 cm., whence the exposed area was 7.41 cm.^{2} Introducing a 10 % correction for reflected light, I thus obtain:

$$2.8\times10^{14}\times60\times7.41\times0.9\left(\frac{391}{400}\right)^{2.6}\times\left(\frac{100}{11.5}\right)^{2}=8.0\times10^{18}$$

quanta per minute. On the other hand, since the volume of the aldehyde was 11 cc. and the normality of the thiosulfate solution 0.00737, the number of reacting peracid molecules was $=0.66\times11\times0.0737\times6.06\times10^{23}/2\times1000=16.2\times10^{18}$ molecules per minute, or 2.0 molecules per quantum.

In the rest of the experiments the light intensity was lower, the lamp being placed, as a rule, at a distance of 40 cm. from the tube. They all gave higher values for the quantum efficiency than the one just decribed, indicating that the reaction velocity is not proportional to the light intensity, just as in the reaction between benzaldehyde and oxygen.[2] One more determination will be given in detail, namely, the one which gave the highest quantum efficiency (Table 8 and Fig. 4); the others are summarized in Table 9.

---

[1] See, in particular: COBLENTZ, LONG and KAHLER, U. S. Bur. Standards, Scient. Papers, **330** (1918); COBLENTZ and KAHLER, Ibid., **378** (1920); KÜCH und RETSCHINSKY, Ann. d. Physik, (4) **20**, 563 (1906); LADENBURG, Physik. Zeitschr., **5**, 524 (1904); ATHANASIU, C. r., **178**, 2071 (1924); also some measurements by the writer, loc. cit.

[2] Unpublished experiments.

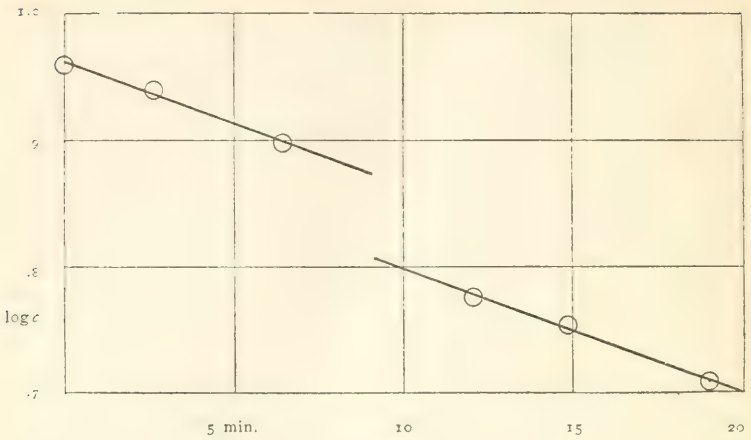


Fig. 4.

Table 8.

Sample No.	Time	Thiosulfate		Thio. ×0.418	NaOH	Sum
		Obs.	Calc.			
1	0	9.11	9.17	3.81	1.88	5.69
2	2.63	8.71	8.64	3.64	2.13	5.77
3	6.43	7.90	7.93	3.30	2.52	5.82
Light on	7.93					
Light off	10.43					
4	12.05	5.97	5.99	2.50	3.25	5.75
5	14.88	5.68	5.63	—	—	—
6	19.0	5.10	5.13	2.13	3.67	5.80

1 cc. 0.0305 N HCl=1.105 cc. NaOH=3.965 cc. thiosulfate.

On the logarithmic graph, the results may be represented by two parallel straight lines: $\log c = 0.9624 - 0.00983\, t$ and $\log c = 0.8965 - 0.00983\, t$. For $t = 9.18$ min., they give $c = 7.45$ and $c = 6.40$, respectively, whence the light reaction = 0.42 cc. of 0.00769 N thiosulfate per minute. Since the lamp was burning at 390 watts and its distance from the tube was 40 cm., the quantum efficiency was 17 molecules per quantum, calculated as above.

The results collected in Table 9 indicate rather definitely that the quantum efficiency increases with increasing concentra-

Table 9.

Experim. No.	Distance cm.	Wattage	Molecules per $h\nu$	Peracid mol./lit.	Half-period min.	Remarks
20	40	390	17	2.5×10^{-2}	30.6	
23	»	391	3	0.6 »	8.3—11.0	Half-period changed.
24	»	390	9	1.8 »	7.2	
27	»	387	8	1.8 »	8.8	Rapid current of N_2.
28	»	389	11	1.9 »	8.2	Very slow current.
29	»	314	9	1.3 »	7.0	
30	»	390	4.5	1.9 »	8.8	
31	»	397	6	1.5 »	7.8—8.7	Half-period changed.
32	11	391	2	1.6 »	8.8	
34	28	382	11.5	3.8 »	7.7—9.2	Half-period changed.

tion of peracid and with decreasing light intensity. In experiments 29 and 34 a change in concentration is apparently compensated by a change in light intensity, working in the opposite direction. The low value found in number 30 remains unexplained, however. Furthermore, it should be noted that in experiments 23, 31 and 34 the illumination had the very peculiar effect of lowering the rate of the dark reaction. The figures in column 6 give the values of the half-period found before and after illumination. This fact may give a clue to the anomalous behaviour of the dark reaction and will, therefore, receive special attention in future work on this reaction.

The estimates which enter into the calculation of the quantum efficiency have been chosen in such a way that the figures in column 4 may be regarded as minimum values. There is no doubt, therefore, that the photochemical reaction is a chain reaction. On the other hand, the experience gained in applying the same estimates to the primary reaction, for which there are also direct measurements of the quantum efficiency, make it possible to state that the correct values are at most 100 % higher. The quantum efficiency found for the secondary reaction is therefore less than $^1/_2$ % of the value found for the primary reaction. It is true that these results were not obtained under quite comparable conditions, but in one respect they were more favourable for the development of reaction

chains in these experiments than in the experiments on the reaction between benzaldehyde and oxygen, namely, as regards the relative concentrations of peracid and oxygen. There are no determinations of the solubility of oxygen in benzaldehyde, but the general rules that have been established for the solubility of gases in liquids permit a reliable estimate to be made. TAYLOR and HILDEBRAND[1] have summarized the data on the solubilities of a number of gases in different liquids and correlated them to the internal pressures of the solvents, which may be estimated from their boiling points and molecular volumes, and to their dielectric constants. Table VI in their paper indicates that the solubility of oxygen in benzaldehyde should be about 0.004 mol./lit. and that this value cannot be in error by more than ± 50 %. As shown by column 6 in Table 9, the concentration of peracid in the above experiments varied between 1.5 and 9 times this value.

On the other hand, the stirring was much more efficient in the experiments on the primary reaction than in the ones described above, and this factor may be expected to have a great influence in a case like the present where the light is strongly absorbed and where one of the reactants, viz. the peracid, is present only in very small concentration; unless the stirring is sufficient the surface layer of a few tenths of a millimeter where most of the light is absorbed, may then become more or less exhausted with respect to peracid, which would naturally lower the quantum efficiency. For this reason the tube was always tilted in such a way that the gas bubbles brushed past the illuminated surface, and since a wide variation in the speed of the current had no measurable effect on the result (experiments 27 and 28), this mode of stirring actually seems to have been sufficient. Experiments with a different technique will, however, be necessary to settle definitely this point, but it appears highly improbable that they will yield figures of a different order of magnitude.

Until further insight into the mechanism of these reactions has been obtained, especially through determinations of their temperature coefficients, the interpretation of these results remains uncertain, and a closer discussion will therefore be deferred; they will, however, be seen to favour the assumption, already referred to on page 15, that active molecules are pro-

[1] TAYLOR and HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc, **45**, 682 (1923).

duced with less efficiency in the secondary than in the primary reaction.

The influence of the two reactions on each other.[1]

We have seen that in the case of the primary reaction, studies on the relative effect of inhibitors on the thermal and the photochemical reaction lead to the conclusion that the reaction mechanism is similar in the two cases. No such argument may be brought forward for the secondary reaction but, as will be seen from the following pages, there are other reasons for assuming that the same applies also in this case. If, namely, the thermal reaction between peracid and aldehyde causes the activation of other aldehyde molecules, these active molecules should be able to react with oxygen as well as with peracid; and similarly the active molecules produced in the reaction between aldehyde and oxygen should also be able to react with peracid. In other words, when both oxygen and peracid are present in the aldehyde the two reactions should influence each other; and there are actually a number of facts observed in connection with auto-oxidation reactions that can be explained on this basis.

The most important of these phenomena is probably the one of autocatalysis, since it seems to be shown, in varying degree, by all auto-oxidation reactions.[2] It might be thought that this phenomenon could be explained simply as a cumulative effect, the number of chains going at a certain moment increasing during the next minute by the number of primary thermal activations occurring during that time. This is probably not so, however, since the absence, under ordinary circumstances, of any photochemical after-effect shows that the chains set up photochemically are very short-lived, and there is no reason for believing that the thermal chains are different in this respect. In other words, if the reaction between benzaldehyde and oxygen proceeded only to the formation of

[1] Some of the experiments presented in this section were performed in the laboratory of Professor HUGH S. TAYLOR, at Princeton University, U. S. A.

[2] KISS and DEMÉNY, Rec. trav. chim., **43**, 221 (1924), found the oxidation of gaseous acetaldehyde to be autocatalytic, and ascribed this to a catalytic action of the acetic acid formed in the reaction; however, they did not test this hypothesis by adding acetic acid to the reacting system.

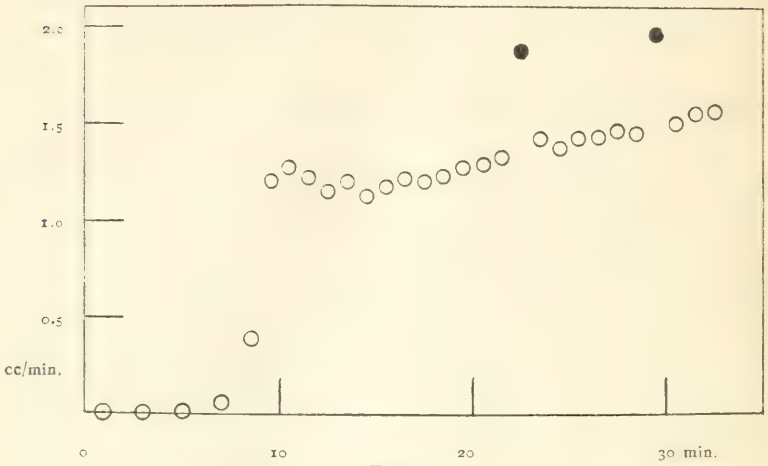


Fig. 5.

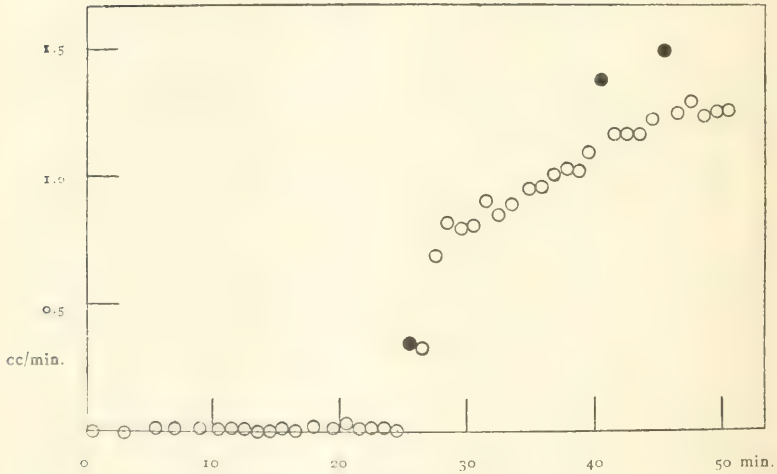


Fig. 6.

peracid, we should not expect it to be autocatalytic; the fact that it is, is explained as being due to the reaction between peracid and benzaldehyde which leads to the activation of other aldehyde molecules and thus to the starting of new chains.

An example of autocatalysis is given by the experiment which is shown graphically in Fig. 5. Here 4 cc. of benzaldehyde + 0.2 cc. of methyl alcohol were placed in the shaking tube and kept there at room temperature in contact with pure

nitrogen for 3 hours. The tube was then attached to the shaking machine in the thermostat, evacuated, and filled with oxygen, and the shaking started. The rate was at first less than 0.01 cc./min. but after about 8 minutes a sudden rise occurred; during the tenth minute the absorption was already 1.20 cc. The tube was carefully shielded from light and the temperature was 20° as usual.

Fig. 6 shows a similar experiment with a greater concentration of inhibitor (4 cc. aldehyde + 0.4 cc. methyl alcohol). Even after 25 minutes of shaking the rate was only about 0.01 cc./min. The tube was then illuminated for 1 minute with an incandescent lamp, which caused an absorption of 0.35 cc. (The rates observed during illumination are represented by black circles in the graphs.) During the next 3 minutes the rates observed were 0.33, 0.68 and 0.81 cc./min. It will be seen that in this case the whole thermal reaction may be looked upon as a photochemical after-effect, but this after-effect is *greater* than the photochemical reaction by which it was caused.

In experiments of this type, the addition of a small quantity of benzoperacid in the middle of the run should have the same effect as a short illumination period; owing to the difficulty of preparing benzoperacid in the pure state, and other experimental difficulties, this has, however, not yet been tried.

Similar experiments with pure benzaldehyde failed to show a definite induction period, probably because it is too short to be demonstrated with the technique used. In this case a curious fact is noticed, however, if the aldehyde is first shaken with oxygen until about 30 cc. have been taken up and then left without shaking for an hour or two; if the shaking is then started again there is a marked induction period which can, however, be shortened by illuminating the system for a short time. Two experiments of this kind are shown graphically in Figure 7. After the induction period the rate reaches a constant value which is approximately equal to the one observed during the initial period of shaking. For instance, in the experiment corresponding to the lower curve of Fig. 7, the rate during the initial period was at first 1.01 cc./min. but rose to 1.28 cc./min.

In these experiments the oxygen was not replaced by nitrogen, but even under these circumstances the greater part

of the peracid must have disappeared during the time when the shaking was stopped since the rate of reaction during this period was only about 0.05 cc. of oxygen per minute. The rise in the rate during the second shaking period may therefore be explained as before, but the cause for the difference

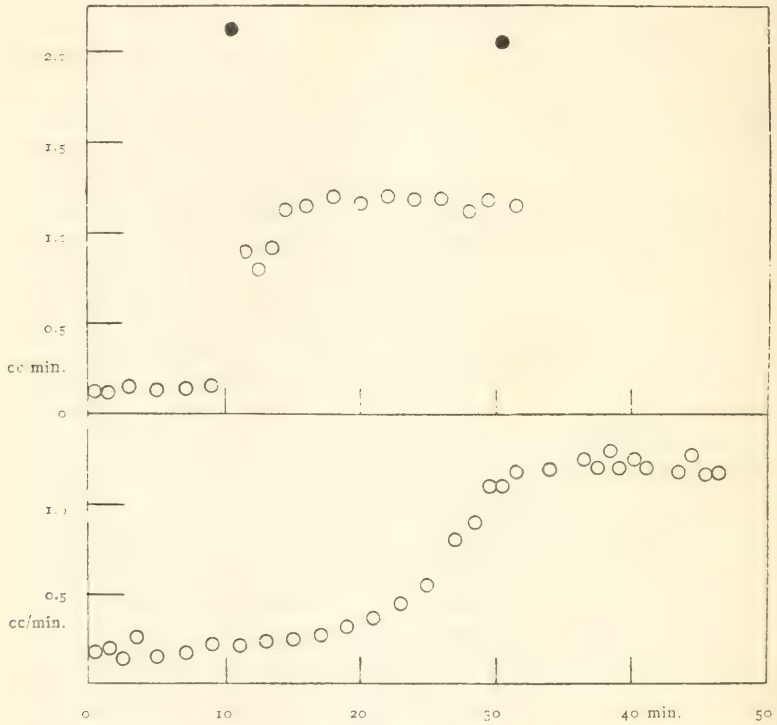


Fig. 7.

in initial oxidation rate of pure and oxidized benzaldehyde remains obscure. Special tests in which resublimed benzoic acid was added to the pure aldehyde in an amount corresponding to the oxygen taken up during the first shaking period in the above experiments, showed that the benzoic acid formed was not the cause. The question will have to be left open for the present.

The upper curve of Fig. 7 shows another interesting thing, however: The rate observed during the first illumination period is slightly higher than during the second, and this in spite of the fact that the »dark rate» was higher during the second

period than during the first. The »light rate», as obtained by subtracting the mean of the rates before and after the illumination period from the rate observed during illumination, was therefore definitely lower in the second case than in the first, whereas the light intensity was the same. This fact is more convincingly shown by a similar experiment represented in Fig. 8, a, where the light intensity was higher. The decrease is not due to the benzoic acid formed since it may be shown that even considerable quantities of this substance have only a

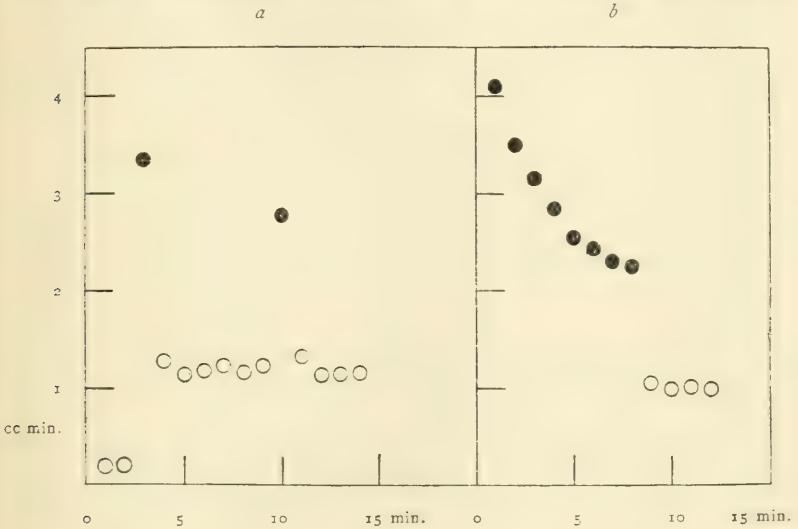


Fig. 8.

slight effect on the light reaction; it must therefore be associated with the accumulation of peracid. The rapid decrease as the peracid concentration increases is well shown by Fig. 8, b, which represents an experiment with pure aldehyde, completely freed from peracid by prolonged contact with nitrogen; in this case the tube was illuminated from the start of the run until the end of the eighth minute, the intensity being the same as in the experiments represented by Figures 5, 6 and 8, a.

This decrease is undoubtedly connected with the fact that the solubility of oxygen in benzaldehyde is relatively very low: 4 cc. of a saturated solution contain only 0.016 millimols = 0.38 cc. of the gas. In the last-mentioned experiment the concentration of peracid had reached 10 times this amount already

at the end of the first minute. Under such conditions it is inevitable that a certain proportion of the active molecules produced by the light will react with peracid instead of with oxygen, since also the reaction between peracid and aldehyde is light sensitive, and probably the same applies to the active molecules produced in the reaction between aldehyde and oxygen. This is, however, not enough to explain the decrease in the rate of oxygen absorption, i.e. the decrease in the concentra-

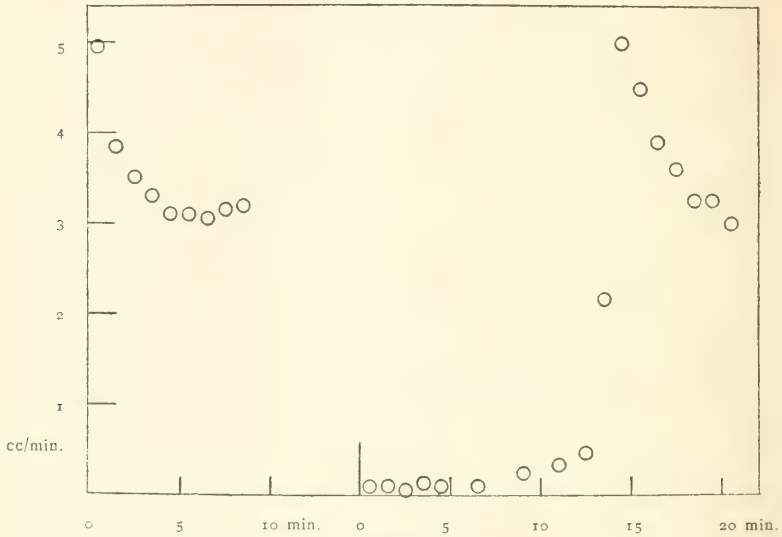


Fig. 9.

tion of active molecules; it must also be assumed that the secondary reaction is less effective than the primary in causing the activation of other aldehyde molecules.

It seems extremely probable that similar conditions prevail in the thermal reaction. If we take as an example the lower curve of Fig. 7, it is obvious that the process which is responsible for the autocatalytic rise in the reaction velocity, cannot also account for the inflexion point and the horizontal portion of the curve. It then appears reasonable to ascribe it to the same process which occurs in the photochemical reaction, namely, to reaction between peracid molecules and active aldehyde molecules produced in the reaction between aldehyde and oxygen.

An indication of the close similarity between thermal and photochemical reaction is given by Fig. 9. This experiment was designed to test the influence of benzoic acid on the reaction, but the acid added (0.37 g. of KAHLBAUM's purest preparation) must have contained a small quantity of a positive catalyst, probably a salt of a heavy metal; if the acid was purified by sublimation the results obtained were quite normal. The figure shows that during the first reaction period of 9 minutes the initial rate was close to 5 cc./min., but it rapidly decreased to about 3.1. When the shaking was started again after the lapse of 26 minutes, the rate was at first about 0.1 cc./min., but a sudden rise occurred; during the 13th, 14th and 15th minutes the absorption was 0.47, 2.18 and 5.0 cc., respectively. The velocity then started to fall again in exactly the same manner as during the first shaking period. No attempt will be made, at the present time, to interpret this experiment in detail, but there seems to be little doubt that the decrease in the (catalytic) dark reaction observed in this experiment must be due to the same cause as the decrease in the light reaction shown by Fig. 8, b.

It will be noticed that also in Fig. 5 there is a rather well-defined maximum which in this case is later followed by a slow increase in the rate. This increase, which is also observed in Fig. 6, is probably associated with the oxidation of the methyl alcohol by the peracid and with the oxidation products thus formed.

Experiments on sulfite solutions.

The peroxide formed as the primary product in the auto-oxidation of sodium sulfite solutions should have the same composition as the sodium salt of Caro's acid, Na_2SO_5. Because of the difficulty of preparing a neutral solution of this salt I have studied, instead, the effect of sodium persulfate and hydrogen peroxide on the rate of oxidation of sodium sulfite. They both have a marked accelerating effect, and it seems safe to conclude therefore, that the same would be true of Na_2SO_5.

This case may, however, be expected to be analogous to the one just discussed, since the active sulfite molecules should have the power of reacting with persulfate as well as with

oxygen. The ratio between the number of oxygen molecules taken up due to the addition of persulfate and the number of persulfate molecules added should therefore decrease with increasing concentration of persulfate in about the same manner as the quantum yield in the photochemical oxidation of benzaldehyde decreases with increasing concentration of peracid; and the same applies to hydrogen peroxide.

The experiments relating to this question were performed by means of a shaking tube which had an inner container holding a little over 1 cc.; this container had the shape of a little cup, 13 mm. in diameter and 20 mm. high, and was attached to the walls and the bottom of the tube by means of 4 glass rods, in such a position that its rim was 33 mm. from the bottom. Otherwise the shaking tube was an exact replica of the one previously used, except that it was not made of quartz but of glass. 1 cc. of the persulfate solution was introduced into the inner container with the aid of a pipette, whereas the sulfite solution was poured in along the wall of the tube. When the shaking was started, this immediately caused the two liquids to mix. The volume of the sulfite solution was 9 cc. and its composition was such that the mixed solution contained 0.6 mole of sulfite, 0.02 mole of mannite and 0.01 equivalent of sulfuric acid per liter. The tube was left in the bath for 5 minutes before starting the shaking, in order to insure temperature equilibrium. The temperature was 20.0 $\pm$ 0.1°, as usual.

First a series of blank runs were made in which the persulfate solution was replaced by 1 cc. of distilled water. The curious fact was then noticed that whereas the steady rate obtained was the same in different runs and equal to about 0.27 cc./min., the absorption during the first minute of shaking was always considerably higher and rather variable; the values observed ranged from 0.48 to 0.70 cc. The cause for this was not ascertained, but it was found that this difficulty could be largely removed by first shaking a suitable volume of the sulfite solution with oxygen for 4 minutes in the ordinary shaking tube and later, when transferring 9 cc. of this solution to the glass tube by means of a pipette, rotating the tube so that its walls become thoroughly wetted with the solution. Under these conditions the following values were observed for the absorption during the first minute: 0.39, 0.35, 0.36, and 0.38 cc.

When both the sulfite solution and the persulfate solution were replaced with water a decrease in volume of 0.09 cc. was observed upon starting the shaking.

The results obtained by this method are summarized in Table 10. The experiments in the presence of $K_2S_2O_8$ or H_2O_2 show a marked increase in the rate of oxygen absorption during the first minutes of shaking, but this increase is far from being proportional to the amounts added. The effect observed cannot be explained on the basis of the temperature rise accompanying the reaction between the sulfite and the added substance since the heat developed (about 100,000 calories per mole in both reactions) would only in two cases, namely, the two last experiments with H_2O_2, be sufficient to raise the temperature of the solution by more than 0.1°.

Table 10.

Solution added	Oxygen absorption per minute, cc.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 min.
Water	0.39	0.29	0.29	0.23	0.29	0.29	0.21	0.28	0.27	0.26
Water	0.36	0.30	0.25	0.29	0.21	0.31	0.24	0.26	0.28	0.23
Water	0.38	0.23	0.28	0.30	0.27	0.24	0.27	0.31	0.21	0.28
Water (average)	0.38	0.27	0.27	0.27	0.26	0.28	0.24	0.28	0.25	0.26
$K_2S_2O_8$ m/50,000	0.57	0.32	0.28	0.32	0.20	0.29	0 25	0.27	0.29	0.22
» »	0.56	0.41	0.31	0.21	0.20	0.29	0.29	0.24	0.28	0.23
» m/25,000	0.70	0.43	0.30	0.30	0.28	0.22	0.30	0.24	0.29	0.25
» »	0.70	0.43	0.37	0.29	0.29	0.27	0.24	0.29	0.25	0.24
» m/10,000	0.91	0.60	0.40	0.28	0 38	0.29	0.25	0.25	0.30	0.24
» »	0.95	0.56	0.38	0.34	0.25	0.29	0.31	0.24	0.26	0.26
» m/ 5,000	1.20	0.76	0.46	0.28	0.30	0.26	0.26	0.28	0.27	0.22
» m/ 2,000	1.46	1.08	0.62	0.46	0.35	0.29	0.30	0.28	0.30	0.29
» m/ 500	2.25	1.81	1.09	0.64	0.40	0.35	0.26	0.32	0.23	0.31
» m/ 100	2.49	2.40	1.99	1.20	0.77	0.43	0.43	0.34	0.23	0.31
H_2O_2 m/2,000 .	0.66	0.32	0.22	0.27	0.25	0.30				
» m/1,000 .	0.85	0.33	0.27	0.27	0.28	0 25				
» m/ 500 .	1.01	0.33	0.26	0.25	0.25	0.30				
» m/ 200 .	1.36	0.34	0.34	0.26	0.30	0.27				
» m/ 40 .	1.66	0.41	0.35	0.23	0.27	0.31				
» 0.112-m. .	1.77	0 54	0.28	0.38	0.28	0.30				

The experiments indicate that the reaction between persulfate and sulfite is relatively slow; in the experiment with the most concentrated solution the accelerating action is still perceptible during the 7th minute of shaking. The effect of hydrogen peroxide on the oxidation rate, on the other hand, never extends beyond the second or third minute.

The figures in Table 10 may be used for calculating the total increase in oxygen absorption which is caused by the addition of different quantities of persulfate or hydrogen peroxide. The mean values thus obtained are given in Table 11.

Table 11.

Increase in oxygen absorption due to $K_2S_2O_8$ and H_2O_2.

Substance added	Quantity (millimoles)	Increase in oxygen absorbed (cc.)	Moles O_2 per mole $K_2S_2O_8$ or H_2O_2
$K_2S_2O_8$	1×10^{-2}	7.80	32.4
»	2×10^{-3}	4.86	101
»	5×10^{-4}	2.60	216
»	2×10^{-4}	1.65	343
»	1×10^{-4}	1.07	445
»	»	1.07	445
»	4×10^{-5}	0.54	561
»	»	0.62	644
»	2×10^{-5}	0.26	540
»	»	0.36	748
H_2O_2	0.112	1.80	0.67
»	2.5×10^{-2}	1.48	2.46
»	5×10^{-3}	1.13	9.4
»	2×10^{-3}	0.67	13.9
»	1×10^{-3}	0.53	22.0
»	5×10^{-4}	0.29	24.1

The ratio between the number of oxygen molecules taken up and the number of persulfate molecules added must be expected to approach a constant value when the amounts added become sufficiently small, and the figures in column 4 corresponding to the lowest concentrations come near to fulfilling

this condition; they indicate that the maximum values should not be greater than about 1000 for potassium persulfate, and about 40 for hydrogen peroxide. These estimates are, however, very uncertain since they are so largely based on the values for the lowest concentrations which may be considerably in error. Nevertheless, it is of interest to compare these values with the one previously found for the quantum efficiency of the photochemical reaction, in other words, to the number of oxygen molecules taken up when a light quantum (of wave-length 254 mμ) is absorbed by the solution. Tables 1 and 10 of the foregoing paper give a value of 15,000 molecules per quantum for a sulfite solution of the same composition as in these experiments. If this value is taken as a measure of the »chain length»[1], and granting the correctness of the interpretation given for the accelerating effect of the added substances, the above figures would indicate that in the reaction between sulfite and persulfate only about 1 elementary reaction in 15 leads to the activation of a sulfite molecule, whereas the corresponding value for hydrogen peroxide would be only about 1 in 400.[2]

Since the decrease in the values of column 4, Table 11, with increasing concentration of persulfate, is explained as being due to reactions between active sulfite molecules and persulfate molecules, the question may be raised whether this does not measurably influence the rate at which the persulfate disappears from the solution. As far as can be judged from the material at hand this is, however, not the case. If the results contained in Table 10 are represented graphically by plotting the rate of oxygen absorption against time, it is found that the different curves may be made to overlap (Fig. 10) if they are displaced to the right by the number of minutes which is given in Table 12, column 2; in other words, this number of minutes is required for the concentration of $K_2S_2O_8$ to fall from the value of 10^{-2} millimoles in 10 cc. $= 10^{-3}$ mol./lit. to the values given in column 1. As shown by column 3, however, these values are in close agreement with a logarithmic formula ($\log c = -3 - 0.571 \times t$) which is exactly what should be expected since the

[1] See the discussion of this point in the foregoing paper, p. 1471.

[2] The presence of the mannite constitutes another source of uncertainty in this comparison, since it is possible that a certain proportion of the persulfate reacted with mannite instead of with sulfite.

sulfite is present in great excess. Consequently there does not seem to be anything abnormal about the reaction.

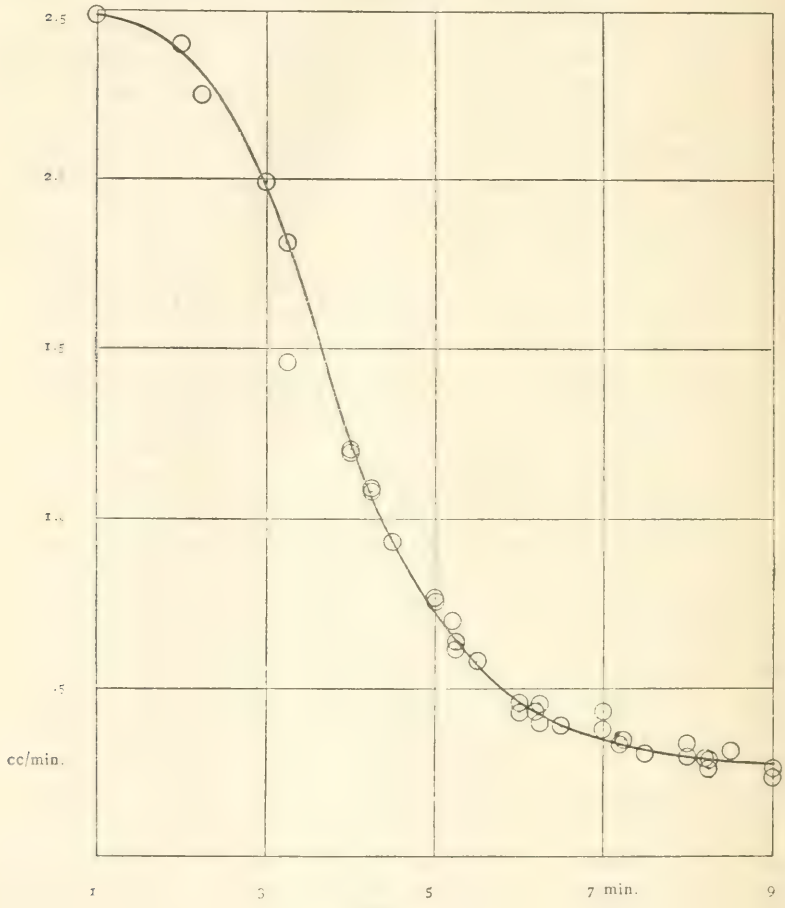


Fig. 10.

Table 12.

Velocity of the reaction between $K_2S_2O_8$ and Na_2SO_3.

Concentration, mol./lit.	10^{-3}	2×10^{-4}	5×10^{-5}	2×10^{-5}	10^{-5}	4×10^{-6}
Time in min, observed	0	1.25	2.25	3.0	3.5	4.2
Time, calculated . . .	0	1.22	2.28	2.98	3.5	4.20

The formula indicates a half-period of 0.53 min.; in the above experiments the concentration of persulfate therefore decreased to half its original value in 32 seconds. The results obtained with different concentrations of hydrogen peroxide show that in this case the half-period is less than 8 seconds. The rapidity of these reactions is in agreement with the fact, already mentioned on p. 2, that in the auto-oxidation of sulfite solutions the concentration of the intermediate peroxide never reaches such values that its presence can be demonstrated analytically. Its existence has only been concluded from indirect evidence.

Summary.

It has been shown that the photochemical formation of benzoperacid from benzaldehyde and oxygen belongs to the class of photochemical chain reactions, up to 10,000 molecules of benzoperacid being formed for every light quantum absorbed by the aldehyde. Since it has been shown in a previous paper that in the auto-oxidation of benzaldehyde, as well as in two other auto-oxidation reactions, the thermal and the photochemical reactions are similarly affected by negative catalysts, and that the reaction mechanism must therefore be assumed to be similar in the two cases, it is concluded that also the thermal formation of benzoperacid leads to the activation of other aldehyde molecules, that can in their turn react with oxygen, and so forth.

The reaction between benzoperacid and benzaldehyde with the formation of benzoic acid has been studied, the peracid being dissolved in the aldehyde. Under these conditions the reaction proves to be pseudo-unimolecular, but the half-period is found to vary between 5.5 and 30 minutes (at 20°) in a seemingly irregular manner. Also this reaction shows an abnormal sensitivity to ultraviolet light, the maximum quantum yield obtained being of the order of 17 molecules per quantum. The reaction between benzaldehyde and peracid, when occurring under the influence of light, must therefore also be assumed to cause the activation of other aldehyde molecules, although probably less efficiently than the reaction between aldehyde and oxygen. Probably the same is true of the thermal reaction also in this case, since this would explain autocatalysis, photo-

chemical after-effect and several other phenomena observed in the auto-oxidation of benzaldehyde.

The rate of the reaction between oxygen and sulfite solutions is greatly accelerated by the addition of small quantities of potassium persulfate or hydrogen peroxide; this is not interpreted as a catalytic effect in the ordinary sense, but as being due to the activation of sulfite ions in the reaction between persulfate (or hydrogen peroxide) and sulfite, and it is concluded that a similar process occurs when pure sulfite solutions react with oxygen, since we have reasons for believing that in this reaction, as in other auto-oxidation reactions, a peroxide is formed as an intermediate product.

It is shown that the accelerating action of persulfates on the auto-oxidation of sulfite solutions may be used for measuring the rate of the very rapid reaction between persulfate and sulfite.

A closer discussion of the results obtained will be given in a subsequent paper.

Tryckt den 8 september 1927.

Uppsala 1927. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

MEDDELANDEN
FRÅN
K. VETENSKAPSAKADEMIENS NOBELINSTITUT
BAND 6. N:o 16.

The chain reaction theory of negative catalysis. III.

General characteristics of auto-oxidation reactions.

By

HANS L. J. BÄCKSTRÖM.

Communicated September 14th 1927 by S. ARRHENIUS and H. VON EULER.

The auto-oxidation reactions exhibit a great number of unusual and interesting phenomena. One of these is negative catalysis, which they show in a very pronounced degree. On CHRISTIANSEN's theory of negative catalysis it must therefore be assumed that these reactions are thermal chain-reactions and, consequently, that their mechanism is radically different from that of an ordinary homogeneous reaction. As a matter of fact, some of the other features of these reactions are of such a nature that an assumption of this kind seems entirely justified. Since there is little doubt that all these features are interconnected, a complete theory of the reaction mechanism should be able to establish a relation between them and to trace them to a common cause.

In the preceding paper it was shown that the chain-reaction theory can, in fact, account for the auto-catalytic nature of these reactions, and for the circumstance that they sometimes show a photochemical after-effect, if it is taken into consideration that they proceed in two stages. In the present paper an attempt will be made to show that the same theory will account

also for the other features of these reactions and that it is possible, by a closer consideration of these properties, to arrive at definite conclusions as to the mechanism of chain propagation.

It will not be necessary to discuss all the known auto-oxidation reactions, but only a few typical examples; and as such will be taken, in the first place, the reactions dealt with in the two preceding papers of this series[1], viz. the auto-oxidation of benzaldehyde, enanthaldehyde and solutions of sodium sulfite. The important work of Moureu and his collaborators on the auto-oxidation of acrolein will, however, also be considered, and a special section will be devoted to the interesting phenomena observed in the slow combustion of phosphorus.

Chemiluminescence.

Probably the most significant of the phenomena accompanying auto-oxidation reactions is that of chemiluminescence, since it suggests a definite mechanism for these reactions.

Well-known examples of substances that oxidize in the air with the emission of light, are phosphorus and some of its compounds, some organic sulphur compounds studied by DELÉPINE[2], organo-magnesium halides (Grignard compounds)[3] and others, but besides these more striking examples there are a number of others where the luminescence is so faint that it is only observed under very favourable conditions. Thus JORISSEN[4], in a review on »Auto-oxidation and oxygen activation» (1904) makes the statement: »The slow oxidation is often (perhaps always) accompanied by a light phenomenon»; and MOUREU and DUFRAISSE[5] have more recently called attention to the fact that luminescence is of such frequent occurrence in these reactions that it must be regarded as one of their characteristic properties.

[1] (I) J. Am. Chem. Soc., **49**, 1460 (1927); (II) Medd. K. Vet.-Akad. Nobelinst., **6**, No. 15 (1927).

[2] DELÉPINE, Compt. rend., **174**, 1291 (1922), and earlier papers.

[3] See in particular: LIFSCHITZ and KALBERER, Z. phys. Chem., **102**, 393 (1922); EVANS and DUFFORD, J. Am. Chem. Soc., **45**, 278 (1923); DUFFORD, CALVERT and NIGHTINGALE, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2058 (1923).

[4] JORISSEN, Chem. Weekblad, **1**, 789, 801, 817 (1904).

[5] MOUREU and DUFRAISSE, Reports of the Solvay International Council on Chemistry, Brussels, April, 1925, p. 524.

As regards the substances studied by the writer, it was found by RADZISZEWSKI[1], that when benzaldehyde and cinnamaldehyde are exposed to the air at a temperature of 150—170° they emit a glow, which is visible in the dark, and PERKIN[2] found the same for acetaldehyde at 260°. TRAUTZ and SCHORIGIN[3] found that a great number of organic substances emit light when oxidized with hydrogen peroxide in (mostly alkaline) solution, and among these were the following aldehydes: formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, valeraldehyde, benzaldehyde, salicylaldehyde, glucose, and vanillin. This is of interest in connection with the conclusions reached in the foregoing paper concerning the part played in auto-oxidation reactions by the peroxides which are formed as intermediate products.

No luminescence has apparently been observed in connection with the oxidation of sulfite solutions, but in developing photographic plates with solutions containing sodium sulfite, a »fog» sometimes results, which has been associated with the oxidation of the developer by the oxygen of the air (»aerial fog») and which has been interpreted as being due to chemiluminescence[4].

The significance of these facts will appear from a consideration of some recent work on the mechanism of chemiluminescence. These investigations have established that as regards the mechanism of light *emission* there is no difference between this and other cases of luminescence, the emission of a light quantum being associated with the spontaneous change of a molecule or an atom from a stationary state of higher energy-content to one of lower energy. The difference is only that the energy necessary to raise the molecule or atom in question to this higher energy level is in this case of chemical origin, and may be said to be furnished by the heat of the reaction, whereas in other cases of luminescence the excited molecules or atoms are produced by the absorption of light quanta (fluorescence), by a change of kinetic energy into electronic in a collision (thermoluminescence, kathodoluminescence), or in some other manner.

---

[1] RADZISZEWSKI, Liebigs Ann., **203**, 305 (1880).
[2] PERKIN, J. Chem. Soc., **41**, 363 (1882).
[3] TRAUTZ and SCHORIGIN, Z. wiss. Photogr., **3**, 121 (1905).
[4] FUCHS, Phot. Ind., **1924**, 27, 56.

The fact that a reaction shows chemiluminescence proves, therefore, that there are present in the reaction system molecules in higher energy states, »active» molecules of exactly the same kind as are produced by the absorption of light of the same frequency as the emitted light, or of a higher frequency.

It is now of the greatest importance that it has also been shown that in chemiluminescent reactions the light is not always, nor even as a rule, emitted by molecules of the reaction product, but is quite as often emitted by other molecules present, to which the reaction energy must have been transferred.

In the words of KAUTSKY[1] the present theory of chemiluminescence may be briefly stated as follows: »The energy which is set free in any chemical reaction remains first associated with the reaction products. In the simplest case of chemiluminescence the reaction product itself may give off its energy, or at least a part of it, in the form of radiation. In other cases we may first have a transfer of energy without radiation from the reaction products on neighbouring molecules. These molecules may be molecules which take part in the reaction or molecules of another kind. By this transfer of energy, they are transformed into an unstable active modification, richer in energy, and light is emitted when they return to their normal states.»

In accordance with this theory it was concluded by STUCHTEY[2] that the light given off when ozone decomposes at about 400° C., is emitted by undecomposed ozone molecules, since the band spectrum which is emitted in the reaction can be identified with the known absorption and emission spectra of ozone.

Similarly it was found by HABER and ZISCH[3] that the reaction between sodium vapour and chlorine at a temperature of less than 525° C.[4] is accompanied by the emission of the D-line of sodium, and these authors were the first to compare the energy of excitation indicated by the frequency of the emitted light with the energy set free in the reaction. We shall revert to this point later.

HABER and ZISCH also found that the chlorine could be

[1] KAUTSKY, Trans. Faraday Society, **21**, 591 (1926).

[2] STUCHTEY, Z. wiss. Photogr., **19**, 161 (1920).

[3] HABER and ZISCH, Z. f. Physik, **9**, 302 (1922).

[4] This is the temperature at which visible glow commences due to heat radiation.

replaced by bromine, iodine, and oxygen, although this lowered the intensity of the emitted light.

The results obtained by KAUTSKY and his collaborators[1] in their studies of the luminous oxidation of some solid unsaturated silicon compounds, are extremely instructive in showing the close connection between chemiluminescence and fluorescence. The starting-point in their researches is siloxen, a solid colourless substance of the composition $Si_6O_3H_6$, which may be prepared from calcium silicide, $CaSi_2$. This substance is highly reactive and may be oxidized in various ways, the final oxidation product being silicic acid. Several intermediate products are formed, however, some of which are coloured and some colourless. KAUTSKY and ZOCHER[2] found (1) that the oxidation is accompanied by light emission only when coloured oxidation products are present in the mixture, and (2) that under these circumstances the mixture also shows fluorescence if illuminated with light of short wave-lengths, the composition of the fluorescence light being the same as that of the chemiluminescence light. The latter point was confirmed by KAUTSKY and NEITZKE[3] in a quantitative study of the emission spectra. From these and other results, KAUTSKY and ZOCHER concluded that the light emitted in the reaction does not originate in the molecules that react, but in other molecules present, to which the reaction energy has been transferred and which are capable of light-emission. Following up this idea, they were able to »synthesize» a case of chemiluminescence[4] by adsorbing a fluorescent dyestuff like rhodamine on siloxen or one of its colourless oxidation products, and oxidizing the adsorption compound with an acid solution of permanganate. The spectrum of the emitted light has been quantitatively examined by KAUTSKY and NEITZKE[5] and shown to be identical with the fluorescence spectrum of the adsorbed dyestuff. The same chemiluminescence is obtained if the adsorption compounds are treated, in a dry state, with ozone. Similar adsorption compounds between dyestuffs and silicic acid give no light when treated with oxidizing agents;

---

[1] For a short summary, see: KAUTSKY, loc. cit.

[2] KAUTSKY and ZOCHER, Z. f. Physik, **9**, 267 (1922).

[3] KAUTSKY and NEITZKE, Z. f. Physik, **31**, 60 (1925).

[4] KAUTSKY and ZOCHER, Z. f. Elektrochem., **29**, 308 (1923); Naturwissenschaften, **11**, 194 (1923).

[5] KAUTSKY and NEITZKE, loc. cit.

it is therefore the oxidation of the silicon compound and not of the dyestuff that furnishes the energy of excitation. Yet, if the oxidation is carried out in the absence of dyestuffs there is no radiation of any kind, except possibly in the infra-red, since under these conditions a photographic plate is not darkened. The presence of a substance which is capable of light emission is therefore necessary.

In this connection KAUTSKY and ZOCHER point out that among the substances that were found by TRAUTZ[1] to oxidize with light emission were several that are characterized by strong fluorescence. Also the researches of HARVEY[2] on bioluminescence bear out the relation between chemiluminescence and fluorescence.

In none of the examples cited is the light emitted by the reaction product itself. Such cases are known, however, as for instance the union of mercury vapour and chlorine[3], which gives a spectrum that seems to be characteristic of the mercuric chloride molecule.[4] According to KAUTSKY and ZOCHER the oxidation of phosphorus probably belongs to this type, since phosphorus pentoxide is known to show fluorescence and phosphorescence.

The qualitative result reached in these investigations, namely that the energy liberated in a reaction may be utilized for the excitation of molecules of the reaction products, or of other molecules present, to higher energy levels, will be seen to require a quantitative complement, viz. a relation between the heat of reaction and the energy of excitation which corresponds to the wave-length of the emitted light. This point can be tested in the case of the gas reactions studied, since the kinetic theory of gases supplies us with a definite picture of the mechanism of the process.

On the basis of this picture we must expect, for instance, that in the reaction between sodium vapour and chlorine, which is accompanied by the emission of the D-line characteristic of the sodium atom, collisions take place between sodium atoms and newly-formed molecules of the reaction product that still contain the reaction energy, and that in these collisions suffi-

[1] TRAUTZ, Z. phys. Chem., **53**, 1 (1905).
[2] HARVEY, J. General Physiology, **7**, 331 (1925).
[3] HABER and ZISCH, loc. cit.
[4] FRÄNZ and KALLMANN, Z. f. Physik, **34**, 924 (1925).

cient energy is transferred to the sodium atoms to raise them to the 2 p state. We should expect, therefore, that in general only those spectral lines will be emitted the excitation energies of which are lower than the heat of reaction, neglecting for the moment other possible contributions to the energy available in the collision. Here we encounter the difficulty, however, that in most of the cases studied the reaction must be assumed to take place in stages, and that there is generally some uncertainty as to the nature of these stages and the energy associated with them. If we take as an example the reaction between sodium and chlorine, it was pointed out by HABER and ZISCH that the D-line corresponds to an excitation energy 48.3 Cal., whereas the heat of formation of gaseous NaCl from sodium vapour and chlorine gas is considerably greater (70 Cal. according to FRÄNZ and KALLMANN); the emission of this line can therefore easily be accounted for, and there is no need to make any assumptions as to the reaction mechanism. This is necessitated, however, by the subsequent observation by FRÄNZ and KALLMANN[2] that in the presence of mercury vapour this reaction gives rise also to the resonance line of mercury, the intensity of this line being somewhat less than, but always of the same order of magnitude as that of the D-line. This mercury line has a wave-length of 2537 Å, corresponding to an energy of excitation of 112 Cal.

From a discussion of the different possible mechanisms, FRÄNZ and KALLMANN concluded that the reaction proceeds in the two stages:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 41 \text{ Cal.}$$

$$Cl + Na = NaCl + 99 \text{ Cal.},$$

the heats of reaction being obtained from the heat of formation of solid NaCl (98 Cal.), the heats of vaporization of Na (27 Cal.) and NaCl (55 Cal.), and the heat of dissociation of chlorine (57 Cal.); and that it is the second step which is accompanied by luminescence. The correctness of this mechanism has since been fairly directly demonstrated, at least in the case of the corresponding reaction with iodine, by some ingenious experiments by BEUTLER and POLANYI.[1] The heat

[1] FRÄNZ and KALLMANN, loc. cit.

[2] BEUTLER and POLANYI, Naturwissenschaften, **13**, 711 (1925).

of the second reaction (99 Cal.) is 13 Cal. less than the energy of excitation of the resonance line of mercury, but FRÄNZ and KALLMANN suggest that this deficiency may be drawn from the kinetic energy of the colliding molecules, since a similar process has been found by CARIO and FRANCK[1] to occur in the sensitized fluorescence of thallium and cadmium vapour. At a temperature of 800° to 900° C. fluorescence lines were observed the excitation energies of which exceeded the energy of the absorbed mercury line, 2537 Å, by 14 to 33 Cal. Since at the temperature of FRÄNZ and KALLMANN's experiments (500° C.) the mean thermal energy of two colliding molecules amounts to about 5 Cal., and since it follows from MAXWELL's distribution law that this energy is rather frequently exceeded by the requisite amount, it appears indeed possible to account for the appearance of the mercury line on this basis. This line of reasoning will be seen to be strengthened by the fact that, on the estimate of BEUTLER and POLANYI[2], in the reaction between chlorine atoms and sodium atoms only 1 collision in 100 leads to reaction, which indicates that only those collisions are effective that occur with an energy above the average. In other words, the reaction has a »critical increment», and the energy available in a collision between a newly-formed molecule of NaCl and a mercury atom is the sum of this energy of activation and the heat of reaction. It is also in agreement with the fact that the corresponding reaction with bromine, which was also investigated by FRÄNZ and KALLMANN, gives the D-line but not the mercury line; the energy liberated in the second step is in this case only 91 Cal.

These results lead the authors to the conclusion that the newly-formed molecules (»Primärteilchen») contain their energy in such a form that it can be completely utilized for the excitation of colliding molecules, just as is the case with the light-absorbing molecules in sensitized fluorescence. The same assumption underlies the apparently successful interpretations of the spectra excited by active hydrogen and active nitrogen which have been given by BONHOEFFER[3] and SPONER[4] respectively.

[1] CARIO and FRANCK, Z. f. Physik, **17**, 202 (1923).
[2] BEUTLER and POLANYI, loc. cit.
[3] BONHOEFFER, Z. phys. Chem., **116**, 391 (1925).
[4] SPONER, Z. f. Physik, **34**, 622 (1925).

This is a result of the greatest theoretical importance, which will be made use of later on.

Sometimes lines are observed, however, the excitation energies of which seem too large to be accounted for on the basis of the energy of reaction, but as a rule these lines appear with relatively very slight intensities, showing that the processes responsible for their emission rarely occur and may be side-reactions of some kind. Thus, for instance, BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI[1], in their experiments on the reaction between the vapours of sodium and mercuric chloride, for which the energy of the light-giving process is taken as 70 Cal., obtained a line corresponding to 86 Cal. with an intensity of 1.5 % of that of the D-line, and another corresponding to 98.2 Cal. with 1 % intensity; all the other lines observed, corresponding to energies up to 113.5 Cal., had intensities of a few tenths of one percent, or less.

Two cases are known, however, that present a radically different aspect. These will be discussed in a different connection.

To summarize, these results lead to the following picture of a chemical reaction. A newly-formed molecule of the reaction product contains the energy equivalent to the heat of reaction plus the energy of activation which was necessary for the reaction to occur.[2] When this molecule collides with another molecule, a distribution of energy between the two will take place. If both molecules are »rigid» enough the collision will result in a dissipation of the energy in the form of »heat», i. e. it will be transformed into various kinds of kinetic energy of the two molecules.[3] In other cases the collision may result in the excitation of the electron system of one of the colliding molecules to a higher quantum state, namely if the total energy available is greater than a quantum of light of the longest wave-length absorbed by the substance in question, both quantities being expressed in the same units. This excited molecule may then revert to its normal state with the emission of light, in which case we have a chemiluminescent reaction. This will, however, occur only under very excep-

[1] BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI, Naturwissenschaften, **14**, 164 (1926).

[2] Compare CHRISTIANSEN, J. Phys. Chem., **28**, 145 (1924).

[3] See the discussion of this type of impact by FRANZ and KALLMANN, loc. cit.

tional conditions, namely under those conditions under which an excited molecule of the same kind, produced by the absorption of a light quantum, reverts to its normal state with the emission of light; that is, under those conditions under which illumination with light which is absorbed by the substance in question produces fluorescence. The absence of chemiluminescence is, therefore, no proof in itself that excitations of the kind described do not take place. Generally speaking, an excited molecule produced in the reaction must be expected to suffer the same fate as those produced by the absorption of light.

It is well known that of all the substances capable of absorbing light, only a relatively small number show fluorescence at all, and even in the case of these, the efficiency with which the absorbed light is converted into fluorescence light is generally very poor. The reason is, at least in part, that the spontaneous emission of a light quantum by an excited molecule does not take place immediately upon its formation, but the molecule remains in the excited state for a period of time, the »mean life» of the state, which is of the order of magnitude of 10^{-8} second. Under ordinary conditions it will suffer a great many collisions with other molecules during this period, in which it may be robbed of its energy. The most favourable conditions are therefore found in gases at low pressures where the period between collisions is relatively long.

In the case of chemiluminescence the conditions should be similar, although the presence of other molecules may have the double effect of both interfering with the process of excitation and causing deactivation of the excited molecules formed.

As to the efficiency of the excitation process, there are at present no data available from which it might be estimated, although it should be possible to obtain such data from a comparative study of chemiluminescence and fluorescence. The results obtained by BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI[1], namely, that in the reaction between sodium and potassium on the one hand, and chlorine and mercuric chloride on the other, when proceeding in the absence of other gases and at a pressure of less than 0.5 mm. of mercury, 10 % of the elementary reactions lead to the emission of a light quantum, shows that in these cases the efficiency is considerably greater than 10 % and probably not far from 100 %.

[1] BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI, loc. cit.

The results obtained by these authors are of interest also from a different point of view. It was pointed out by BEUTLER and POLANYI[1] that, for instance, in the reaction between sodium and mercuric chloride the process which is responsible for the emission cannot be an addition reaction as in the one between sodium and chlorine ($Na + Cl = NaCl$) but must be a double decomposition:

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl.$$

It might be thought *a priori* that the energy evolved in a reaction of this type would be distributed between the two molecules that are formed in the reaction, possibly in the form of kinetic energy, in which case only a small fraction would be available for the excitation of sodium atoms. The results of BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI, as well as those of BEUTLER and POLANYI, indicate, however, that there is no difference between double decompositions and addition reactions in this respect. Probably the explanation must be sought in the intermediate formation of an unstable complex (e. g. $NaHgCl_2$) which can yield up its energy to colliding molecules.[2]

Chemiluminescence and chain reactions.

We have discussed the conditions under which the excitations accompanying strongly exothermal reactions result in the phenomenon of chemiluminescence; we shall now attempt to show that under other conditions they must lead to photochemical reactions, and as an example we shall take the decomposition of ozone.[3]

[1] BEUTLER and POLANYI, loc. cit.

[2] Compare FRÄNZ and KALLMANN, loc. cit., p. 929.

[3] The fact that a reaction which is capable of causing light emission should also be able to cause photo-chemical reactions to take place, has been noted also by KAUTSKY and THIELE (Z. anorg. Chem., **144**, 197 (1925)), who found an example of this in studying the reactions between siloxen and alkyl halides. These reactions do not take place in the dark and in the absence of oxygen, but they can be brought about in two different ways: either by illumination with visible light, in which case a sensitizer in the form of a coloured silicon compound or an adsorbed dyestuff has to be present; or by admitting a small quantity of oxygen. The interpretation given is that the reaction between siloxen and oxygen causes the activation of other siloxen molecules.

It has already been mentioned that this reaction is sometimes accompanied by the emission of light, and that this light has been shown by STUCHTEY to originate in undecomposed ozone molecules. He obtained a spectrum extending from 608 mμ to about 220 mμ, which seems to have been his limit of observation. This means that ozone molecules are excited to the extent of at least 129 Cal. This fact has been discussed by WULF[1] who points out that, although the closer mechanism of this reaction is still unknown and must be rather complicated, the light-giving step cannot very well be assumed to involve more than two molecules of ozone. The heat of the reaction: $2O_3 = 3O_2$ is, however, only 69 Cal.[2] From this he draws the conclusion that »the total energy available as the result of the decomposition is the energy represented by the reversion of two normal ozone molecules to oxygen plus the energy of activation of the reacting molecules», and he regards this as »a first case where in a homogeneous chemical reaction, there is direct evidence for the formation of activated molecules prior to reaction».[3] It is a question, however, whether this is enough to account for the observed radiation, since the energy of activation, as calculated from the temperature coefficient of the decomposition rate, is only 30 Cal.[4]

The facts may be easily explained, however, if it is taken into consideration that ozone molecules in the states of excitation indicated by the emitted light are *chemically active*, as shown by the fact that both ultraviolet and visible light markedly accelerated the decomposition of this gas. Since the absorption and chemiluminescence spectra are identical, it follows that the primary action of the light consists in the production of excited ozone molecules that are in exactly the same states as those that emit the chemiluminescense light in the thermal reaction. The question as to whether these excited molecules will react chemically, emit their energy in the form of light,

[1] WULF, Proc. Nat. Acad. Sci., **12**, 129 (1925).

[2] JAHN, Z. anorg. Chem., **60**, 337 (1908); KAILAN and JAHN, Ibid., **68**, 243 (1910).

[3] This interpretation is practically the same as the one given by FRANZ and KALLMANN for the excitation of the resonance line of mercury by the reaction between sodium and chlorine (See p. 8), although these authors fail to connect it with the theory of chemical reaction velocity and the concept of »activation».

[4] WULF and TOLMAN, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1650 (1927).

or suffer »deactivating collisions», should depend only on the pressures of ozone and other gases present. Decomposition will probably occur only if the excited ozone molecules collide with other ozone molecules. A high pressure of ozone and a low pressure of other gases present should therefore favour decomposition. On the other hand, the chances that an excited molecule will lose its energy by the emission of light should be greatest if the pressures of both ozone and other gases are low. This is in agreement with the observation of DEWAR[1] that luminescence is obtained when ozonized air is allowed to enter an evacuated vessel. In STUCHTEY's work a current of ozonized oxygen was directed against a heated surface (temperature 400—450° C.). Probably most of the light was given off during the last stages of the decomposition process, when the ozone concentration was rapidly decreasing, by excited molecules that had been unable to react.

On this basis the observed radiation can be accounted for without difficulty. Since the longest wave-length in the absorption spectrum corresponds only to about 47 Cal., the heat of reaction (69 Cal.) is in itself more than sufficient to produce excited ozone molecules, and when these react, an energy corresponding to the sum of the energy of excitation and the heat of reaction will be available for the excitation of other ozone molecules. Indeed, the upper limit to which the excitation of ozone molecules may be carried in this way is probably given only by the ionization potential, or other limits to the stability of the molecule. When the ozone is mixed with other gases, however, deactivating collisions with the molecules of these gases will tend to lower the average degree of excitation and probably prevent the upper limit from being reached; in the limiting case they will altogether prevent these secondary activations from occurring. It will be seen that the ultraviolet absorption spectrum of a gas may be expected to be an important factor in determining its effect on the reaction.

Although light is observed only under very special conditions, it must be assumed that excited ozone molecules are *always* produced in this reaction, provided of course that the presence of foreign gases in high concentrations does not prevent the necessary collisions from occurring; and it seems, indeed, as if this would give the clue to an understanding of

[1] DEWAR, Proc. Roy. Soc., **43**, 1078 (1888).

its many peculiar properties, and in particular to the fact that so many of these properties are common to both thermal and photochemical reaction. A complete discussion of the reaction mechanism would be out of place in this paper, especially since there is still some disagreement between different investigators as regards the experimental facts, but it may be well to mention briefly the facts that seem most significant in this connection.[1]

The decomposition caused by ultraviolet light is a photochemical chain reaction, the quantum yield of which is, however, strongly affected by the presence of other gases. In pure ozone-oxygen mixtures the photochemical reaction velocity, both in ultraviolet and visible light, is inversely proportional to the oxygen pressure. Replacing the oxygen by other gases like nitrogen and helium causes an increase in the velocity, the accepted interpretation being that all these gases act as inhibitors to the reaction, but that oxygen is the most powerful of them. The order of effectiveness of different gases has been correlated to their power of quenching the fluorescence light of iodine vapour.

As regards the thermal reaction, it is at higher temperatures predominantly homogeneous and of the second order; at lower temperatures a wall reaction predominates, which obeys differerent laws, as might be expected. The rate of the homogeneous reaction in pure ozone-oxygen mixtures is inversely proportional to the oxygen pressure. As regards the action of other gases, a certain parellelism has been observed between thermal and photochemical reaction, although the existing data indicate that it is far from complete. They are, however, apparently not of such a nature that the point can be regarded as being definitely settled.

A very interesting feature exhibited by both thermal and photochemical reaction is the marked accelerating effect of hydrogen upon the decomposition velocity. In both cases the decomposition reaction is accompanied by the formation of

---

[1] For references, see the most recent papers on this reaction by GRIFFITH and MCKEOWN, Trans. Faraday Soc., **21**, 597 (1926) and Z. phys. Chem., **120**, 237 (1926); BELTON, GRIFFITH and MCKEOWN, J. Chem. Soc., **1926**, p. 3153; KISTIAKOWSKY, Z. phys. Chem., **117**, 337 (1925); WULF and TOLMAN, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1183, 1202 and 1650 (1927).

water. GRIFFITH and SHUTT[1], in discussing this catalytic effect in the case of the photochemical reaction, suggested as the most plausible explanation for the increase in decomposition velocity »the assumption that the water molecules formed when hydrogen is present, which for some period after their formation possess excess energy, can activate ozone molecules by collision».[2] They pointed out that the reaction: O_3(activated) + $H_2 = H_2O + O_2$ involves an energy evolution of 92,000 cals. plus the energy of activation of ozone. For the corresponding effect on the thermal reaction, however, GRIFFITH and collaborators[3] have since suggested an entirely different mechanism. Yet it seems that the mechanism suggested for the photochemical reaction may be applied equally well to the thermal reaction. In fact, the observation that the luminescence phenomena accompanying the decomposition of ozone can be obtained in greater intensity and at a lower temperature in the presence of traces of an oxidizable substance like turpentine, but that this does not change the character of the emitted light[4], is a fairly direct proof of the possibility of an energy transfer from molecules of oxidation products to undecomposed ozone molecules.

As far as the writer is aware, the fact that the decomposition of ozone shows chemiluminescence has not hitherto been considered in discussions of the mechanism of the thermal reaction. CHRISTIANSEN[5] has, however, cited this fact in favour of a proposed mechanism of the photochemical reaction, but the nature of the emitted spectrum was apparently not known to him. He suggests that some stage of the decomposition reaction, for instance, the one represented by the second of the two equations: $O_3 + h\nu = O_2 + O$; $O_3 + O = 2O_2$, might proceed with the emission of radiation, the frequency of which would be greater than ν, and that this radiation would be absorbed by the ozone molecules and cause them to decompose. Although a mechanism of this kind would seem to be theoretically possible, the investigations on the theory of chemiluminescence which have been carried out since the appearance of CHRISTIANSEN's paper, have failed to reveal a single case

[1] GRIFFITH and SHUTT, J. Chem. Soc., **123**, 2765 (1923).
[2] They do not discuss the nature of the activated state.
[3] BELTON, GRIFFITH and MCKEOWN, loc. cit.
[4] STUCHTEY, loc. cit.
[5] CHRISTIANSEN, Dissertation, Copenhagen, 1921.

where the emission of a light quantum is not associated with an electronic shift inside of a molecule or an atom, but with a chemical process.

Other chemiluminescent reactions where the heat generated is in itself decidedly insufficient to account for the observed radiation, are those between mercury and the halogens. In the case of chlorine, HABER and ZISCH[1] obtained a band spectrum extending from 595 mμ to 300 mμ, corresponding to a maximum excitation of about 95 Cal., whereas the heat of formation of gaseous $HgCl_2$ amounts to only 53 Cal. These results were confirmed by FRÄNZ and KALLMANN[2], who also investigated the corresponding reactions with bromine and iodine, and found quite similar conditions. The explanation offered by HABER and ZISCH is that collisions between two newly-formed molecules of $HgCl_2$ may result in an uneven distribution of the total energy between the two, so that sometimes the greater part of it remains associated with one of them. In accordance with what has been said above, however, an alternative explanation seems possible which is based on the fact that an energy of 53 Cal. is sufficient for the excitation of chlorine molecules. These molecules will presumably be more reactive than ordinary chlorine molecules, and when they react with mercury the energy liberated will be high enough to account for the observed radiation. This is in accordance with the statement by FRÄNZ and KALLMANN that luminescence is only obtained if the halogen gas is present in great excess.

Possibly processes of this kind play a part also in the production of the weak lines observed in the work of BEUTLER, BOGDANDY, and POLANYI.[3]

Application to auto-oxidation reactions.

Since the auto-oxidation reactions show chemiluminescence they must be accompanied by excitations of the kind dealt with in the preceding sections of this paper. It is true that luminescence has apparently only been observed when the reaction takes place in the vapour phase, but this fact is easily

[1] HABER and ZISCH, loc. cit.
[2] FRÄNZ and KALLMAN, loc. cit.
[3] See page 9.

understood from what has been said. The fact that no light is observed under ordinary experimental conditions is not surprising, since illumination with ultraviolet light does not produce fluorescence under these circumstances. The work of STARK and his pupils[1] shows that ketones are fluorescent in solution, which they ascribe to the presence of the carbonyl group, but they did not examine any aldehydes. No data are available for sulfite solutions.

Only in one of the reactions dealt with in this paper, viz. the oxidation of phosphorus, has the chemiluminescence light been investigated spectroscopically.[2] Since this reaction takes place in the gas phase, it differs in many respects from the reactions studied by the writer, and it will therefore be discussed in a special section, but it may be mentioned already here that the spectrum of the emitted light extends as far as to 2390 Å, whereas all rays of wave-lengths below 3000 Å have been found by the writer to be chemically active in this reaction. The oxidation of phosphorus therefore presents a very clear-cut case of a chain reaction of the type discussed in the preceding section.

In the absence of spectroscopic data for the chemiluminescence light, it is not possible to show in the same direct manner that the other reactions are also of this type. Yet this is probably the case, since it may be shown that the energy liberated is sufficient to cause the excitation of molecules of the reactants.

Benzaldehyde.

The writer's photochemical experiments show that the oxidation of benzaldehyde is highly sensitive to the mercury line at 366 m μ, but not to the violet line at 405 m μ. Absorption measurements[3] show that the extinction coefficient varies continuously with the wave-length, but that the limit of the region

---

[1] STARK and STEUBING, Phys. Zeitschr., **9**, 668 (1908); GELBKE, Jahrb. Radioakt. u. Elektronik, **10**, 1 (1913).

[2] The »phosphorescent flames» of carbon disulfide and ether have recently been investigated by EMELÉUS (J. Chem. Soc. **1926**, p. 2948). The shortest wave-lengths observed were 2480 Å and 3385 Å, respectively.

[3] HENRI, »Études de Photochimie», Gauthier-Villars and Co., Paris, **1919**, p. 145.

of strong light absorption may be put at approximately 380 m μ, corresponding to an energy of excitation of 75 Cal.

The oxidation products, on the other hand, have energies of excitation that are definitely higher. Benzoic acid shows no appreciable light absorption above 300 m μ.[1], and since the same is true of hydrogen peroxide[2] and potassium persulfate[3] it may be safely predicted that the absorption of benzoperacid does not begin much above this value.

The reactions occurring in the auto-oxidation of benzaldehyde are:

$$C_6H_5CHO + O_2 = C_6H_5CO_3H + Q_1,$$

and

$$C_6H_5CO_3H + C_6H_5CHO = 2\,C_6H_5COOH + Q_2.$$

The sum of the heats of reaction $(Q_1 + Q_2)$ is 140 Cal.[4] but the individual values are not known. The simplest assumption which can be made is that they are both $= 70$ Cal., which would certainly mean that in both the above reactions the sum of the energy of activation and the heat of reaction would be sufficient to cause the excitation of other aldehyde molecules. It is doubtful whether this assumption is justified, however. No thermochemical data on organic peroxides are available, but it seems decidedly possible that the heat of the reaction

$$C_6H_5CO_3H = C_6H_5COOH + \frac{1}{2}O_2$$

may be as much as 23 Cal., since this is the heat developed in the decomposition of hydrogen peroxide into water and oxygen. This would make $Q_1 = 47$ Cal. and $Q_2 = 93$ Cal. Excitations as the result of the first reaction would then be possible only with the aid of an activation energy of at least 28 Cal.

No attempt has so far been made to determine the energy of activation of this reaction, since, as was shown in the pre-

---

[1] HENRI, loc. cit., p. 137.

[2] HENRI and WURMSER, Compt. rend., **156**, 1012 (1913).

[3] MORGAN and CRIST, J. Am. Chem. Soc., **49**, 338 (1927).

[4] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.

ceding paper, its mechanism must be assumed to be so complicated that a simple determination of the temperature coefficient of the reaction rate would undoubtedly fail to yield the desired information. A heat of activation of 28 Cal. would be rather high for a reaction proceeding at a measurable rate at room temperature. By way of comparison it may be mentioned that a bimolecular gas reaction with this heat of activation would only proceed with a velocity suitable for experimental study at temperatures around 200° C.[1] It is difficult to say in how far this fact can be applied to the present case, but it must be emphasized that, if we accept the theory that the reactions showing negative catalysis are chain reactions, we must expect them to proceed at measurable rates at relatively very low temperatures compared to normal reactions. The energy of activation and the true temperature coefficient of a reaction of this type must accordingly be expected to be relatively very high.

But, apart from this, it should be remembered that the energy of activation, as obtained from the temperature coefficient of the reaction rate, represents a minimum value of the collision energy which has to be *exceeded* for reaction to occur, and which must of necessity be exceeded by considerable amounts in certain cases. The conclusion seems justified therefore that, even with a heat of formation of benzoperacid from benzaldehyde and oxygen of only 47 Cal., the energy would sometimes be sufficient for the excitation of aldehyde molecules.

With $Q_2 = 93$ Cal., the same would always be true of the reaction between peracid and aldehyde, independent of any heat of activation.

Since a newly-formed molecule of the reaction product will, in the great majority of cases, suffer its first collision with an aldehyde molecule, there are consequently good reasons for expecting these reactions to be accompanied by the formation of excited aldehyde molecules[2]; and, as shown by the photochem-

[1] Compare Hinshelwood, »The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems», Oxford, **1926**, p. 92.

[2] Excited molecules of the other substances which are present in small quantities, for instance benzoic acid, might sometimes be formed but, since they all have higher energies of excitation, they should be expected to give up their energy in subsequent collisions with aldehyde molecules.

ical experiments, every such excited molecule will give rise to a reaction chain involving a very great number of aldehyde molecules. As to the nature of this chain, it is obvious that the heat developed in a reaction in which an excited molecule takes part is always sufficient to cause the excitation of another aldehyde molecule, and there does not seem to be any good reason for abandoning this picture of the chain mechanism. It is true that it may now be regarded as established that the best-known case of a photochemical chain reaction, namely the hydrogen-chlorine combination, is of the »atomic» type, since only those rays are active the frequency of which is greater than the convergence limit of the band spectrum of chlorine, i. e. those rays which have the power of dissociating the chlorine molecule into an ordinary and an excited chlorine atom[1]; but in the whole wave-length region employed in the writer's experiments, the absorption spectrum of gaseous benzaldehyde is a band spectrum[2], which shows that the action of the light, or at least the primary action, does not consist in such a profound change as a dissociation of the molecule, although something of this kind may possibly take place in subsequent collisions with other molecules. As far as the writer is aware, there is, however, at present no possibility of deciding this question. In the following discussions, therefore, the expression »excited molecules» will still be employed, although it is realized that this may, in this case, mean something other than a molecule in a higher quantum state; and in particular CHRISTIANSEN's idea will be retained that the secondary activations are caused by an energy transfer from the reaction products. This seems particularly justified in view of the fact that no other mechanism seems possible in the case of the oxidation of an elementary substance like phosphorus.

In the foregoing paper the conclusion was reached that the reaction between benzaldehyde and oxygen is considerably more efficient in causing the activation of other aldehyde molecules than the one between aldehyde and peracid. The writer is inclined to connect this result with the fact that the first reaction is an addition reaction, whereas the second is a double

[1] FRANCK, Trans. Faraday Soc., **21**, 536 (1926); Z. phys. Chem., **120**, 144 (1926).

[2] PURVIS and MCCLELAND, J. Chem. Soc., **103**, 1088 (1913); STRASSER, Z. wiss. Phot., **14**, 281 (1915).

decomposition, although, as was emphasized on p. 11, this idea is not supported by the chemiluminescence experiments. It is well known, however, that polar compounds like the organic acids show a tendency towards the formation of double molecules, and it is possible therefore that the secondary reaction may also be regarded simply as an addition reaction.

Enanthaldehyde.

The photochemical experiments with enanthaldehyde show that this substance is highly sensitive to the mercury line at 313 mμ and to all lines of shorter wave-length, but that the absorption for the line at 366 mμ must be very slight. This is in agreement with what is known of the ultraviolet absorption spectra of other aliphatic aldehydes.[1] It is therefore probably necessary to assume a value for the energy of excitation of enanthaldehyde which is at least 5 or 10 Cal. higher than for benzaldehyde; on the other hand, the heat of reaction is also higher by about the same amount, the sum of Q_1 and Q_2 being 153 Cal., whence both aldehydes present very similar conditions.

Sodium sulfite solutions.

The sulfite solutions present a rather different aspect. The heat of the reaction:

$$Na_2SO_3 + \frac{1}{2} O_2 = Na_2SO_4$$

amounts to 67 Cal., which is therefore the average energy evolved in the two stages:

$$Na_2SO_3 + O_2 = Na_2SO_5 + Q_1,$$

and

$$Na_2SO_5 + Na_2SO_3 = 2\,Na_2SO_4 + Q_2,$$

but, as before, nothing is known of the individual heats of reaction (Q_1 and Q_2). The reaction between sodium sulfite and hydrogen peroxide is accompanied by an evolution of 90 Cal., and the corresponding reaction with potassium persulfate:

[1] HENRI, loc. cit., p. 85.

$$Na_2SO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O = Na_2SO_4 + 2KHSO_4$$

gives 98 Cal.

The most recent determinations of the ultraviolet absorption of sulfite solutions are those of BALY and BAILEY.[1] In the region investigated by them (235—261 m μ) the absorption is quite strong but decreases rapidly with increasing wave-length. In the writer's work the mercury line at 265 m μ has been found to have a strong accelerating action on the rate of oxidation, but the relatively weak line at 280 m μ had little, if any, effect. Probably 105 Cal., corresponding to 270 m μ, is a fair estimate of the lower limit of the excitation energy. Since it seems decidedly possible that the value of Q_2 is as much as 90 Cal., the energy of activation would only have to contribute 15 Cal. in order to render the excitation of sulfite ions possible. In that case Q_1 would be only 44 Cal., however, from which we should have to conclude that excitations caused by the thermal reaction between sulfite and oxygen would be quite improbable.

On the other hand it seems decidedly possible to account for the accelerating action of hydrogen peroxide and potassium persulfate on the oxidation rate on the basis of the energy evolved in the reaction between the sulfite and the added substance, especially since the experimental results can be explained on the assumption that only a fraction of the elementary reactions are accompanied by excitations.[2]

A closer discussion of the mechanism of this reaction does not seem possible at the present time, partly because of the complications introduced by the presence of the solvent, but partly also because of our insufficient knowledge of the experimental facts. Thus, for instance, the rates of both the thermal and the photochemical reactions are strongly influenced by the hydrogen ion concentration, which may indicate that HSO_3' ions play an important part in the reaction mechanism. It is also of interest that the type of absorption spectrum shown by sulfite solutions, viz. a region of continuous absorption the intensity of which increases gradually toward the shorter wavelengths, is taken as an indication that the absorption of a light quantum is accompanied by a dissociation of some kind.[3]

[1] BALY and BAILEY, J. Chem. Soc., **121**, 1820 (1922).

[2] Compare p. 31 of the foregoing paper.

[3] This is the result of a conversation with Professor JAMES FRANCK.

It must be emphasized, however, that the photochemical experiments show that the formation of an excited molecule leads to the development of a reaction chain of some kind, and that the energy liberated in one stage of the thermal reaction is probably sufficient to cause excitation.

The results given in the next section may have an important bearing on this latter question, since they may indicate that the energy conditions imposed by the ultraviolet absorption spectra are entirely too stringent.

Photo-Sensitization.

The writer's photochemical experiments have led to the discovery that all three auto-oxidation reactions studied show the phenomenon of photo-sensitization in such a degree that it must probably be regarded as a new characteristic property of auto-oxidation reactions.[1]

The technique used was the one described in the first paper of this series.

Benzaldehyde.

The number of experiments performed with this substance is rather small, owing to the fact that it is difficult to find substances that fulfill all the necessary conditions: they must absorb farther toward the longer wave-lengths than benzaldehyde itself, they must be soluble in benzaldehyde, they must not act as inhibitors, etc. The only sensitizers found are benzil and diacetyl.

In the following experiments the light source was a 500 watt filament lamp. That part of the radiation which was absorbed by the aldehyde itself was removed by means of a liquid filter consisting of a solution of benzophenone and α-nitronaphthalene in 95 % alcohol. By means of the monochromator it was found that the mercury line at 405 mμ was

[1] MATHEWS and WEEKS (J. Am. Chem. Soc., **39**, 635 (1917)), in reviewing a previous paper by MATHEWS and DEWEY (J. Phys. Chem., **17**, 211 (1913)), make the statement: »They also found that uranium salts accelerate the photochemical oxidation of sodium sulfite, and in proportion to the amount of salt used». The writer has been unable to find any reference to this fact in the paper by MATHEWS and DEWEY.

completely absorbed by the solution, whereas the line at 436 mμ was transmitted. The temperature was 20°.

Table 1.

Composition of liquid	Light reaction, cc./min.	
	With filter	Without filter
Benzaldehyde	0.05	5.47
Benzaldehyde + diacetyl (1 mole in 18)[1] . .	1.49	4.70
» + benzil (1 mole in 100)[1] . .	1.07	6.11

Rhodamine 6 G, acridine yellow, and auramine, were tried as sensitizers but did not produce any effect.

Enanthaldehyde.

The experiments with enanthaldehyde were performed in monochromatic light, with the mercury arc burning at an average of 309 watts. The results are given in Table 2. The concentration is expressed in moles per mole of aldehyde.

Table 2.

Sensitizer	Conc.	Dark rate	Light rate, wave-lengths in mμ				
			254	313	366	405	436
Pure aldehyde	—	0.20—0.50	0.27	0.54	0.09	0.00	—
Benzophenone[2]	1/360	0.42—0.51	0.29	0.56	2.07	0.00	—
Benzil	1/290	0.80—1.00	0.09	0.32	0.36	0.07	0.03
Fluorene ketone[3]	1/500	0.31—0.63	0.03	0.35	0.23	0.065	0.095
Phenanthrene quinone[1]	1/1250	0.025—0.11	0.037	0.068	0.334	0.13	0.20
α-nitronaphthalene[3] . .	1/200	0.047—0.056	0.003	0.046	0.044	0.004	—
» . . .	1/500	0.100—0.140	0.009	0.118	0.078	0.010	—

Of the sensitizers tried, benzophenone gave the simplest results. Without affecting the rates observed in lines 254 and 313 that are strongly absorbed by the aldehyde itself, it imparts a sensitivity to line 366 mμ which is so great that 15,000

[1] Absorption spectrum: BALY and STEWART, J. Chem. Soc., **89**, 502 (1906).
[2] STOBBE, Berichte, **44**, 1481 (1911).
[3] PURVIS, J. Chem. Soc., **101**, 1315 (1912).

molecules react for every light quantum falling on the tube. Similar results were obtained with acetophenone and benzaldehyde. In the case of the latter substance it was ascertained that its action persisted without perceptible diminution of strength even after the quantity of oxygen absorbed photochemically, due to its presence, was more than sufficient to oxidize the quantity of benzaldehyde added. There is therefore no doubt that benzaldehyde really acts as a sensitizer for the oxidation of enanthaldehyde.

The results obtained with the other substances are considerably more complex. The table shows that a substance which absorbs in the visible may sensitize the reaction to the blue and violet mercury lines, but in addition it is found that these substances affect the rates in the lines which are absorbed by the aldehyde itself without, however, showing the behaviour of the typical inhibitors previously studied by the writer. Inhibitors like α- and β-naphthol produce the same percentage decrease in the light rate, independent of the wavelength of the exciting light, at least in the very low concentrations in which they can be studied conveniently. As shown by Table 2, fluorene ketone, for instance, produces a different effect. In a concentration of 1 mole in 500 it lowers the rate in line 254 in the ratio of 9 : 1, but the rate in line 313 only in the ratio of 1.5 : 1; and it has no noticeable effect on the dark reaction. The action of benzil is similar. Phenanthrene quinone, and α-nitronaphthalene, on the other hand, act both as sensitizers and as inhibitors: they raise the sensitivity to line 366 compared to the sensitivity to line 313, but at the same time they suppress both the dark rate and the light rate produced by those lines which are absorbed by the aldehyde itself; and again it is observed that the action is stronger for line 254 than for line 313.

It should be noted, however, that the primary object of these experiments was to find out whether the reaction could sensitized to visible light. The sensitizers were therefore added in as high concentrations as possible and there is little doubt that the results obtained in ultraviolet light are connected with the very high absorption power for the active rays possessed by these relatively very concentrated solutions. A closer interpretation of the results would require *inter alia* a quantitative knowledge of the absorption spectra of the aldehyde and the

different sensitizers and will not be attempted until more data have been obtained. But it may be recalled that even the experiments with pure enanthaldehyde show no simple relationship between the number of light quanta absorbed and the number of molecules reacting, the quantum yield varying with the wave-length of the light.[1] This may indicate that the quantum yield is dependent on the conditions under which the light is absorbed, and indeed, since one of the reactants, namely the oxygen, is present only in very low concentration, it might be expected that if the light is too strongly absorbed, this would tend to lower the quantum efficiency. Under such conditions only very few of the active molecules produced would be able to react immediately, most of them would have to diffuse into the liquid before meeting an oxygen molecule, and in the meantime they may be deactivated, or, generally speaking, suffer the fate of excited aldehyde molecules produced in the absence of oxygen. From this point of view it is of interest that both benzil, fluorene ketone, and phenanthrene quinone, absorb line 254 mμ approximately 10 times as strongly as line 313 mμ, whereas for aliphatic aldehydes there is no essential difference between the absorption coefficients for these two lines.

Other substances tried as sensitizers for the oxidation of enanthaldehyde, were chloranil and anthraquinone — which proved to be too insoluble — and benzoquinone, which acted as a rather strong inhibitor.

Sodium sulfite solutions.

Some results obtained with sulfite solutions are given in Table 3. In addition to the sensitizer, the solution, 10 cc. in volume, contained 0.6 mole of sodium sulfite, 0.01 equivalent of sulfuric acid, and 0.01 mole of mannite, per liter. The lamp was burning at 309 watts, and the temperature was 20°.0.

The corresponding quantum yields[2], in round figures and expressed in thousands of molecules per $h\nu$, are given in Table 4. The value for rhodamine in green light is not included as no intensity measurements have been made for the visible mercury lines.

In the experiment with rhodamine the concentration of the

[1] Compare BÄCKSTRÖM, loc. cit., I, Table 3.
[2] Compare BÄCKSTRÖM, loc. cit., I, Table 1.

Table 3.

Sensitizer	Concentr. mole/lit.	Dark rate	Light rate, wave-lengths in mμ						
			254	265	280	294	313	366	546
—	—	0.62	0.37	0.16	0.01	0.03	0.04	—	—
Sodium benzoate[1] . . .	0.0004	0.64	0.64	0.90	0.45	0.04	0.05	—	—
Acetone[2]	0.02	0.66	0.31	0.41	0.31	0.22	0.07	—	—
Sodium salicylate[1] . . .	0.001	0.66	0.44	0.37	0.44	0.90	1.28	0.03	—
Sodium picrate[1]	0.0005	0.62	0.18	0.08	—	—	0.25	0.44	—
Rhodamine B	—	0.69	0.31	0.13	—	—	0.11	0.07	0.27

Table 4.

Sensitizer	Quantum yields, wave-lengths in mμ					
	254	265	280	294	313	366
—	23	10	1	1	0.5	—
Sodium benzoate	39	60	41	1	1	—
Acetone	19	27	27	7	1	—
Sodium salicylate	27	25	40	29	17	0.2
Sodium picrate	11	5	—	—	3	3
Rhodamine B	19	9	—	—	1.5	0.5

sensitizer was not determined, but direct observation of the path of the rays through the solution, which was made visible by the fluorescence, showed that no other lines than those at 254 and 546 mμ were absorbed to any appreciable extent.

The sensitizers found for this reaction are more varied in type than those found for the aldehydes, but whether this fact is of significance cannot be decided until more work has been done. The wave-length regions within which the different sensitizers are active are in close agreement with the known absorption spectra of these substances.

It has previously been mentioned that the determinations of BALY and BAILEY indicate that the absorption for the line at 254 mμ should be practically complete, even in the experiments on pure sulfite solutions. Under such conditions it is

[1] Absorption spectrum: WRIGHT, J. Chem. Soc., **103**, 528 (1913); **105**, 669 (1914).

[2] HENRI, loc. cit., p. 67.

very surprising that some of the sensitizers should raise the sensitivity to this line, and also that it should be possible, by adding a sensitizer, to obtain such high quantum yields in the other mercury lines as those given in Table 4. And these values can be increased a good deal further by raising the concentration of the sensitizer, as shown by the experiments given in Table 5. Table 6 gives the corresponding quantum yields expressed, as before, in thousands of molecules of oxygen reacting per quantum entering the tube.

Table 5.

Sensitizer	Inhibitor	Dark rate	Light rate, wave-lengths in mμ			
			254	265	280	294
C_6H_5COONa, 0.002 N	Mannite, 0.005 N	1.09	1.21	1.92	1.03	0.07
—	»	0.71	0.57	0.28	0.04	0.04
KI, 0.1 N (approx.)	C_2H_5OH, 0.02 N	0.90	1.60	1.43	0.11	0.02
—	»	0.28	0.21	0.11	—	—

Table 6.

Sensitizer	Inhibitor	Quantum yields, wave-lengths in mμ			
		254	265	280	294
Sodium benzoate	Mannite	75	128	95	2
—	»	35	19	4	1
Potassium iodide	Alcohol	99	95	10	0.6
—	»	13	7	—	—

It seems quite improbable that, for instance, the 8-fold increase in sensitivity to line 254 mμ upon adding KI can be due only to incomplete absorption by the pure sulfite solution. It will then be necessary to assume either that a light quantum may sometimes be more efficiently utilized for the starting of reaction chains if it is absorbed by the sensitizer than if it is absorbed by the sulfite itself; or that the sensitizer may act in a double capacity and in some way take part also in the subsequent chain reaction, thereby rendering more efficient the mechanism by which the secondary activations are effected. The second assumption is favoured by the fact that in the

experiments given in Table 5 the addition of the sensitizer increased the dark rate as well as the light rate but, on the other hand, Tables 3 and 4 show that there may be a considerable increase in quantum efficiency with practically no increase in dark rate. It should be remembered also that the thermal reaction is so enormously sensitive to certain positive catalysts, especially copper salts[1], that the observed increase in the dark rate may have been due to impurities present in the added sensitizer. Until more data have been obtained, no definite conclusions can be drawn, therefore.

The results of these experiments serve to emphasize again the point which was made in the first paper of this series, namely that a comparison between the number of light quanta absorbed by a photo-sensitive system, and the number of molecules reacting, gives a minimum value of the actual »chain length» but not, of necessity, the true value. Since the above results were obtained in the presence of considerable quantities of an inhibitor, it seems possible that quantum yields of 500,000 molecules per $h\nu$ may be obtained under suitable conditions.

Discussion of photo-sensitization experiments.

The fact that these reactions show photo-sensitization seems highly significant, if viewed in the light of a theory of this phenomenon, which has received considerable attention in recent years, and which is based mainly on some work by FRANCK and CARIO.[2] These authors found that hydrogen may be dissociated if it is mixed with mercury vapour and illuminated with the mercury resonance line, 2537 Å; and they interpreted this result as being due to an energy transfer in »collisions of the second kind»[3] between hydrogen molecules and excited mercury atoms. The energy of excitation of the mercury atoms (112 Cal. per mole) is greater than the heat of dissociation of hydrogen and, as has already been mentioned (p. 8), experiments with sensitized fluorescence show that this energy may be completely given up in collisions with other atoms or molecules present; thus, for instance, illumination of a mixture of the vapours of mercury and thallium with the resonance line of mercury gives rise to

[1] TITOFF, Z. phys. Chem., **45**, 641 (1903).
[2] CARIO and FRANCK, Z. f. Physik, **11**, 161 (1922).
[3] KLEIN and ROSSELAND, Z. f. Physik, **4**, 46 (1921).

the emission of a spectrum of thallium which contains all the lines which may be expected on this basis[1].[2]

The conclusion has been drawn that this represents a possible mechanism also for other cases of photo-sensitization[3], although the number of cases where this theory has been successfully applied to reactions other than those proceeding under the influence of excited mercury atoms must be admitted to be rather small. In the chlorine-sensitized gas reactions discovered by WEIGERT[4], for instance, conditions are complicated by the fact that, in the view of FRANCK[5], the absorption of a light quantum by chlorine is accompanied by an immediate dissociation of the molecule.

Howewer, since we have previously been led to assume that a similar process of activation by energy transfer plays an important part in the mechanism of these reactions, it is extremely tempting to apply this theory to the present case. Besides, none of the other theories of photo-sensitization suggested seems to be of a sufficiently general nature to account for the results obtained, especially the results on sulfite solutions.

It would then have to be concluded that these substances possess »hidden» energy levels of some kind below the levels resposible for the ultraviolet absorption spectra, i. e. levels which cannot be reached, at least from the normal states of the molecules, by the absorption of radiation; and that molecules in these energy states are chemically active. These levels might, for instance, represent a heat of dissociation. The longest wave-length to which the reaction in question can be sensitized would give a measure of the energy necessary to raise the molecule to this state. The results contained in the above tables give as upper limits of this energy 65 Cal. for enanthaldehyde, approximately the same quantity for benzaldehyde, and 52 Cal. for sodium sulfite.

[1] FRANCK, Z. f. Physik, **9**, 259 (1922); CARIO, Ibid., **10**, 185 (1922).

[2] COMPTON and TURNER (Phil. Mag., **48**, 360 (1924)) have suggested that the dissociation of hydrogen by excited mercury atoms may not take place by collisions of the second kind, but by a mechanism involving the primary formation of an unstable mercury hydride. Compare, however, the results of Dickinson and Sherrill (Proc. Nat. Acad., **12**, 175 (1926)) on the mercury-sensitized formation of ozone from oxygen.

[3] For a review of the different theories of photo-sensitization, see: BERTHOUD, Trans. Faraday Soc., **21**, 554 (1926).

[4] WEIGERT, Ann. d. Physik, **24**, 45, 243 (1907).

[5] FRANCK, Trans. Faraday Soc., **21**, 536 (1926); Z. phys. Chem., **120**, 144 (1926).

This would profoundly modify the conclusions reached in the preceding section, especially as regards the oxidation of sulfite solutions, since the energy which the newly-formed molecules of the reaction products would have to possess in order to cause the activation of other molecules of the reactants would be very considerably less than that indicated by the ultraviolet absorption spectrum.

However, if this were the mechanism of photo-sensitization in these reactions, it should also be possible to effect the sensitization to light of longer wave-lengths of other photochemical reactions in which these substances take part. This consequence has beed tested for the aldehydes by studying the reaction between peracid and aldehyde, which was shown in the foregoing paper to be light sensitive. The results were entirely negative. The addition of benzil in a concentration of 1 mole in 100 did not sensitize the reaction between benzaldehyde and benzoperacid to the visible mercury spectrum, including the blue line at 436 mμ; and benzophenone, in a concentration of 1 mole in 550, did not raise the sensitivity of the reaction between enanthaldehyde and enanthoperacid to the line at 366 mμ. In both cases the light intensity was amply sufficient to produce a measurable result, and the sensitizer was added in such a concentration that over 90 % of the available light was absorbed.

From these results it must be concluded that, at least in the case of the aldehydes, the mechanism cannot be simply that of a transfer of the energy absorbed by the sensitizer, but that the co-operation of oxygen is necessary. This can hardly mean anything else than that the sensitizer must be oxidized in order to cause the activation of aldehyde molecules. Since the molecules of an oxidation product of the sensitizer, at the moment of their formation, would contain a much greater energy than that necessary for the excitation of aldehyde molecules, it seems probable that this is the mechanism of activation.

The sensitizers tried were really chosen with a view to excluding the possibility of an oxidation of this kind but, as a matter of fact, it would probably be very hard to find an organic. substance which would resist the action of oxygen when activated by the absorption of visible or ultraviolet light. In two of the above experiments — diacetyl in benzaldehyde and phenanthrene quinone in enanthaldehyde — it was noticed that the

colour gradually disappeared, which was probably due to an oxidation of the sensitizer; in the latter case this process was so rapid that the results obtained in different mercury lines (Table 2) are scarcely comparable.

It will be seen that the name photo-catalysis, which is sometimes used instead of photo-sensitization, could not be applied to the present case if the mechanism postulated is correct, since the »catalyst» would be destroyed.

In the case of sulfite solutions, the mechanism may of of course be different, although nothing can be said about it at present.[1] However that may be, the results on sulfite solutions seem to the writer to be particularly significant, and to lend strong support to the chain reaction theory, since they indicate that, in spite of the presence of the solvent, there exists a mechanism by which secondary activations of sulfite ions may be effected, and that this mechanism is of such a non-specific kind that it must be of a physical rather than a chemical nature.

Auto-Oxidation and Polymerization reactions.

It has been observed[2] that many organic liquids that oxidize in the air at room temperature also show a tendency towards auto-polymerization, which fact is perhaps not surprising, since both phenomena are caused by the unsaturated nature of the compounds in question. ENGLER and WEISSBERG give several examples of this — styrol, cyclo-pentadiëne, indene, cumarone, certain petroleum hydrocarbons, etc. — and make the following statement: »Wiederholt glaubte man auch schon gegenseitige Beeinflussung der beiderseitigen Reaktionen wahrgenommen zu haben, so insbesondere eintretende Selbstpolymerisation durch vorausgehende Autoxydation. Diese Verhältnisse bedürfen jedoch noch weiterer Untersuchungen.» That there is really a close connection between the two reactions

[1] Note added in the proof: In the latest issue of Z. wiss. Phot. attention is called to a paper by Noack (Z. f. Botanik, **12**, 273 (1920)) in which it shown that eosin, fluorescein and methylene blue sensitize the oxidation of sulfite solutions to visible light, and that the primary stage is probably the formation of a peroxide of the dyestuff.

[2] See ENGLER and WEISSBERG, »Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation», Braunschweig, 1904, p. 179.

has been shown in several cases by MOUREU and DUFRAISSE.[1] Thus, for instance, pure styrol is known to oxidize in the air with the simultaneous formation of meta-styrol, but MOUREU and DUFRAISSE found that the addition of a trace of hydroquinone prevented both the oxidation and the polymerization. The formation of disacryl from acrolein was made the subject of a special investigation[2], which gave very interesting results. Acrolein was prepared in the dark and in the absence of oxygen, and distributed among a number of sealed tubes. Some of these tubes were kept in the dark and examined from time to time in feeble red light: they showed no sign of disacryl formation during the time of observation (from six months up to a year). If they were subjected to illumination, however, disacryl was formed with a rapidity which depended on the intensity of the light; in direct sun-light a turbidity appeared after 3 minutes. If, on the other hand, they were allowed to remain in the dark but opened for an instant to admit some air, a turbidity soon developed (within 48 hours).

It seems to the writer that there can be little doubt as to the correct interpretation of these results: Disacryl is formed from acrolein only as the result of »photochemical» activation, i. e. only from molecules of acrolein that have been raised to the energy levels indicated by its visible (and ultraviolet) absorption spectrum; and the reaction between acrolein and oxygen causes acrolein molecules to be raised to these energy levels.

Indeed, on the views advocated in this paper, we should expect the auto-oxidation reactions to be accompanied, under certain conditions, by »photochemical» side-reactions. We shall return to this point later, in discussing the mechanism of inhibitor action.

In connection with the above-mentioned experiments, MOUREU and DUFRAISSE make the interesting observation that in the presence of an excess of oxygen there is no formation of disacryl. This fact will be seen to be closely related to a later observation by MOUREU, DUFRAISSE, and BADOCHE[3], that if acrolein is illuminated in the presence of oxygen, disacryl only begins to be formed after a certain time, which is longer the greater the quantity of oxygen present. Both facts indicate

[1] MOUREU and DUFRAISSE, Compt. rend., **174**, 258 (1922).

[2] MOUREU and DUFRAISSE, Bull. soc. chim., **31**, 1152 (1922).

[3] MOUREU, DUFRAISSE, and BADOCHE, Bull. soc. chim., **35**, 1591 (1924).

that there is a competition between the two reactions and that the active molecules react much more easily with oxygen than with other acrolein molecules.

This explanation seems to the writer to possess distinctly greater likelihood than the one proposed by MOUREU and his collaborators.[1] They assume that there are present in acrolein both normal and active molecules (A and A′) and that the latter are responsible both for the auto-oxidation and for the formation of disacryl, according to the scheme:

$$A \longrightarrow A' \begin{cases} \nearrow AO & \text{(auto-oxidation)} \\ \searrow D & \text{(disacryl formation).} \end{cases}$$

From different considerations, which cannot be reproduced here, they reach the conclusion, which they themselves characterize as unexpected, that the action of the light consists, at least mainly, in catalysing the reaction $A' \longrightarrow D$, and not in activating the acrolein, and that the accelerating effect of oxygen is due to a catalytic action of an acrolein peroxide on the same stage: $A' \longrightarrow D$. The above-mentioned observation by MOUREU, DUFRAISSE and BADOCHE is interpreted as indicating that these two catalysts are probably antagonistic.

Mechanism of inhibitor action. Induced reactions.

On the chain reaction theory the inhibitors are assumed to have the power of breaking the reaction chains. Their mode of action should consequently be intimately connected with the mechanism of chain propagation, and it should be possible to obtain valuable information as to the nature of this mechanism from a closer study of the physical and chemical properties of the substances acting as inhibitors.

Unfortunately our knowledge on this point is still very incomplete, in spite of the very great amount of work which has been done in recent years, especially by MOUREU and his collaborators. The writer is planning further work in this direction and is hoping to return to the question of the mechanism of inhibition in a later paper. Here only a preliminary discussion of some points of particular interest will be given.

First of all, it must be emphasized that it is by no means

[1] MOUREU and DUFRAISSE, Bull. soc. chim., **35**, 1564 (1924); MOUREU, DUFRAISSE and BADOCHE, Ibid., pp. 1572 and 1591.

certain that »negative catalysis», as exhibited by these reactions, really deserves the name catalysis, since it is possible, not to say probable, that the mechanism by which the reaction is retarded involves the destruction of the inhibitor.

It may be recalled that this is apparently true of the only case of inhibition of a photochemical chain reaction that has been closely investigated, namely the inhibition of the hydrogen-chlorine combination by oxygen. The CHAPMANS[1] concluded from a discussion of the empirical formula which was found to represent MRS. CHAPMAN'S experimental results[2], that inhibition is not due to the oxygen alone, but to the joint agency of oxygen and hydrogen, and that the process by which the reaction chains are broken is probably the formation of water from molecules of hydrogen and oxygen molecules that have taken over the energy of activation from active chlorine molecules. In a recent paper by CREMER[3] some of Mrs. CHAPMAN'S experimental results are disputed, but the conclusion reached is practically the same: The inhibitory action of oxygen is explained as being due to a transfer of the energy of activation to molecules of this gas, but in order to fit the experimental facts it is found necessary to assume, in addition, that every active oxygen molecule thus produced reacts with hydrogen to form water. CREMER determined the rates of both reactions — the formation of hydrogen chloride and of water; whereas for the former reaction the quantum yield may be as much as 10^5—10^6 molecules per $h\nu$, the latter reaction was found to obey the equivalence law.

Generally speaking, the amount of chemical change which may be responsible for the inhibition of a chain reaction, may be so small that it is only detected by extremely sensitive methods. The writer cannot, therefore, consider the evidence produced by MOUREU and DUFRAISSE[4] on this point to be conclusive.

This raises the question as to whether there may be a connection between the inhibitory action of certain substances and the induced oxidations which sometimes accompany the auto-oxidation reactions.

---

[1] D. L. and M. C. C. CHAPMAN J. Chem. Soc., **123**, 3079 (1923).
[2] M. C. C. CHAPMAN, Ibid., p. 3062.
[3] CREMER, Z. phys. Chem., **128**, 285 (1927).
[4] MOUREU and DUFRAISSE, Compt. rend., **174**, 258 (1922).

It is an old observation, first made by SCHÖNBEIN, that an auto-oxidizable substance has the power of »activating» oxygen: it may cause the oxidation of other substances that by themselves do not react with molecular oxygen. A quantitative study of these »induced oxidations» has revealed that, under favourable conditions, one atom of oxygen is taken up by the substance acting as acceptor for every atom taken up by the auto-oxidizable substance (the inductor). This fact has been naturally explained on the theory that the primary reaction product in reactions involving molecular oxygen is always a peroxide, which possesses strong oxidizing properties and which can yield up half its oxygen to other oxidizable substances present. Sometimes, as for instance with sulfite solutions, these induced reactions constitute the only evidence for the existence of this primary peroxide that we possess; in other cases it has actually been possible to isolate it.[1]

On the other hand, it has been repeatedly observed that the substances acting as negative catalysts in auto-oxidation reactions are easily oxidizable. The first observation of this kind seems to have been made by SCHÖNBEIN[2], who remarked that the activity of different organic vapours in preventing the glow of phosphorus may be related to the ease with which they are destroyed by ozone; and DHAR[3] and MOUREU, and DUFRAISSE[4] have independently reached the conclusion that the oxidizability of a substance determines its activity as a negative catalyst for these reactions. The writer has been struck particularly by BIGELOW's results[5] on the activity of the four butyl alcohols in the oxidation of sulfite solutions. He found that the normal, the secondary, and the iso-butyl alcohols, all acted as inhibitors, whereas the tertiary had no effect. The

[1] The peroxide can also react with other molecules of the auto-oxidizable substance, and a distribution of the oxygen between inductor and acceptor in the ratio of 1:1 is therefore in general obtained only when the latter is present in great excess. This fact has apparently been overlooked by DHAR (Proc. Acad. Amsterdam, **23**, 1074 (1921); Z. anorg. Chem., **144**, 289 (1925)), who accordingly believes that »SCHÖNBEIN's law» can only be explained by assuming that inductor and acceptor form a complex which is oxidized as a whole.

[2] SCHÖNBEIN, J. prakt. Chem., **36**. 379 (1845).

[3] DHAR, loc. cit.; MITTRA and DHAR, Z. anorg. Chem., **122**, 146 (1922).

[4] MOUREU and DUFRAISSE, Compt. rend., **176**, 624 (1923).

[5] BIGELOW, Z. phys. Chem., **26**, 493 (1898).

writer has tried these alcohols as inhibitors for the oxidation of benzaldehyde with exactly the same results. In this case there seems to be a direct relation between inhibitory power and oxidizability, since the first three alcohols can be easily oxidized to aldehydes and ketones, whereas the tertiary alcohol can only be oxidized with the simultaneous destruction of the molecule.

These oxidizable inhibitors must be expected to react, to some extent, with the primary peroxide[1], but on the present theory this would only have a relatively slight effect on the reaction velocity. Taking the auto-oxidation of benzaldehyde as an example, it was concluded in the preceding paper that the real chain reaction is the formation of benzoperacid from benzaldehyde and oxygen, but that the reaction between benzaldehyde and benzoperacid may sometimes lead to the activation of aldehyde molecules and thus to the starting of new reaction chains. A reaction between the peracid and an added substance would then only be able to influence the rate of oxygen absorption by reducing the number of chains started in this manner.

This is in agreement with the fact that the inhibitory power of the substances just mentioned, namely the alcohols, is relatively very slight; in the above-mentioned experiments with benzaldehyde it was found that the butyl alcohols had to be added in a concentration of about 1 mole in 10 in order to produce an appreciable lowering of the velocity of oxidation.

However, an induced oxidation of a different type might have a considerable effect on the reaction rate, viz. a reaction between oxygen and activated inhibitor molecules. Since most of the strong inhibitors — phenols, aromatic amines, etc. — are characterized by strong light absorption in the near ultraviolet, it seems quite possible that they might sometimes be excited in collisions with newly-formed molecules of the reaction products or, possibly, by a transfer of energy from excited aldehyde molecules, and in a subsequent reaction with oxygen the energy might sometimes be dissipated, due, for instance,

[1] In an experiment where benzyl alcohol was used as inhibitor to the oxidation of enanthaldehyde, the sensitivity to line 366 mμ increased very markedly during the course of the reaction, which was no doubt due to the sensitizing action of the benzaldehyde formed in the oxidation of the benzyl alcohol (compare p. 25). The question as to whether this reaction was really induced by the oxidation of the enanthaldehyde was left undecided, however.

to the spectral properties of the oxidation product. On this basis a connection between inhibitory power and oxidizability might be explained on the present theory, but although it seems likely that such reactions will sometimes take place, the writer is not aware that induced oxidations of this type have ever been observed.

It is far from being established, however, that the property determining the activity of the strong inhibitors is really their oxidizability. Even though many of them are easily oxidizable, as for instance phenols and aromatic amines, there is no proof that their action is due to this particular property; and, furthermore, there are notable exceptions to the rule. Thus, picric acid is about as good an inhibitor to the oxidation of enantaldehyde as β-naphthol[1], and, as shown by Table 2, α-nitronaphthalene has quite a marked inhibitory action.

The two last-named compounds would be expected to react rather with the aldehyde than with oxygen, which seems significant in connection with TAYLOR's observation[2] that phenols and certain amines are known to form condensation products with aldehydes. With KENDALL[3], and with SCHMIDLIN and LANG[4], he assumes that such condensations are preceded by the formation of addition compounds, and he is inclined to connect the inhibitory action of a substance with its power of forming molecular compounds with the aldehyde. On the present theory »photochemical» reactions between the inhibitor and the aldehyde should be possible, and since these would probably be only slightly exothermic, or even endothermic, it seems quite possible that they would lead to a breaking of the reaction chain. This is a question which can be decided experimentally, since every photochemical reaction between inhibitor and aldehyde which is not in itself a chain reaction should produce this effect.[5] An inhibitor acting in this manner

[1] See BÄCKSTRÖM, loc. cit., I, Table 7.

[2] TAYLOR, J. Phys. Chem., **27**, 322 (1923).

[3] KENDALL, et al., J. Am. Chem. Soc., **1915**, et seq.

[4] SCHMIDLIN and LANG, Berichte, **43**, 2806 (1910).

[5] MOUREU and DUFRAISSE (Bull. soc. chim., **35**, 1564 (1924)) found that the addition to acrolein of 1 part in 1000 of hydroquinone increased the time required for the photochemical formation of disacryl, under certain conditions of illumination, from 12 minutes to 8 hours, but it is not possible to decide from their data whether or not this was due to a photochemical reaction between hydroquinone and acrolein.

would be particularly powerful, since it would remove the active aldehyde molecules in competition with the oxygen, which is only present in very low concentration.[1]

That processes of this kind may influence the reaction rate was already indicated in the preceding paper, in discussing the phenomena observed in the oxidation of benzaldehyde. Here the primary peroxide, benzoperacid, acts as a weak inhibitor owing to the fact that the reaction between benzoperacid and active aldehyde molecules is less efficient in causing the activation of other aldehyde molecules than the corresponding reaction with oxygen.

Finally there is the possibility that the strong inhibitors might have some specific power of robbing the excited molecules of their energy and dissipating it in some physical manner, e. g. in the form of kinetic energy. An indication of this possibility is the fact that certain substances have the power of quenching the fluorescence light of solutions of certain dyestuffs, a power which apparently cannot be accounted for on the basis of their absorption spectra. This phenomenon has been investigated by PINNOW[2], and the writer has been struck by the fact that among the substances that were found by him to be particularly active are such compounds as hydroquinone, anthracene, and aromatic amines, which we now know to be strong inhibitors in auto-oxidation reactions. This phenomenon has recently been rediscovered by FRANCIS PERRIN[3], who claims that the power of quenching fluorescence light is a property characteristic of all »anti-oxygens»; and since it may be shown from thermodynamic and statistical considerations that a substance possessing »deactivating» properties cannot influence the rate of an ordinary thermal reaction, he regards this as an argument in favour of the chain reaction theory of CHRISTIANSEN. It is probably too early to express an opinion on the significance of this result, but it will be seen that studies of the fluorescence of solutions, by the methods employed by JEAN PERRIN and his collaborators, are of the greatest interest in connection with the present theory, since they furnish information regarding the properties of excited molecules.

[1] This does not apply to an oxidation proceeding in the gas phase, such as the slow combustion of phosphorus.

[2] PINNOW, J. prakt. Chem., **174**, 265 (1902).

[3] FRANCIS PERRIN, Comp. rend., **184**, 1121 (1927); see also PRIVAULT, Ibid., p. 1120.

The oxidation of phosphorus.

The slow oxidation of phosphorus presents a great number of interesting features.

Yellow phosphorus, exposed to the air at room temperature, absorbs oxygen at a rapid rate and, if viewed in the dark, is seen to emit a bright glow. If the air is replaced by oxygen at atmospheric pressure the glow is extinguished but can be restored by reducing the pressure below a certain limit, the maximum oxidation pressure, which is dependent on the temperature, but also on other conditions, such as the state of dryness of the gas. At pressures slightly above the limiting value, an intermittent luminosity is sometimes observed, luminous pulses starting at the surface of the phosphorus and travelling through the gas mixture. Similar pulses are also observed under other conditions, as when oxygen is allowed to leak slowly into an atmosphere of phosphorus vapour. A great number of (mostly organic) gases and vapours act as negative catalysts to the reaction and lower the maximum oxidation pressure considerably, even when added in small quantities; in fact, this is the oldest known example of negative catalysis, just as the glow of phosphorus is our oldest example of a chemiluminescent reaction. Only one gas has been found to raise the boundary pressure, namely, ozone. On the other hand, the reaction, when proceeding under ordinary conditions, i. e. in the presence of a certain amount of water vapour, is accompanied by the formation of both ozone and hydrogen peroxide and, in the presence of nitrogen, also of traces of ammonium nitrite; and it also gives rise to the formation of ions that make the surrounding gas a conductor of electricity.

The oxidation products formed by the slow combustion of phosphorus are phosphorus pentoxide and phosphorus trioxide. The trioxide may also undergo slow combustion, and this reaction shows most of the properties characteristic of phosphorus oxidation.

We shall now see how these properties can be accounted for on the chain reaction theory.

Composition of the chemiluminescence light.

The light emitted by glowing phosphorus consists of a continuous spectrum in the visible and a band spectrum in the ultraviolet, extending to 2390 Å.[1] The same bands are observed also in the ordinary combustion of phosphorus at 800° C.[2], in the slow oxidation of phosphorus trioxide, and in the spontaneous combustion of hydrogen phosphide at about 200°.[3] This shows that the light is emitted by the same molecules in all these cases, and ZOCHER and KAUTSKY (loc. cit.) ascribe it to molecules of the final oxidation product, phosphorus pentoxide, which substance is known to show phosphoresence; and it is true that the same band spectrum has been obtained from phosphorus pentoxide, but under such conditions (in the oxy-hydrogen flame[4] and in the carbon arc[5]) that a reduction product may possibly have been responsible for the emission. The question must therefore be left open.

DOWNEY[6] found that the glow of phosphorus is capable of ionizing oxygen through a fluorite window, which would prove the presence of rays of the SCHUMANN region, but BUSSE[7], using a 500 times more sensitive measuring device, was unable to confirm this result.

The heat of reaction.

The energy liberated in this reaction is enormous. The heat of formation of the pentoxide is 370 Cal.[8], but that of the trioxide is not known.[9] THOMSEN[10] has, however, determined the heat of formation of an aqueous sulution of phosphorous

[1] CENTNERSZWER and PETRIKALN, Z. phys. Chem., **80**, 235 (1912); PETRIKALN, Z. f. Physik, **22**, 119 (1924).

[2] EMELÉUS and DOWNEY, J. Chem. Soc., **125**, 2491 (1924).

[3] EMELÉUS, J. Chem. Soc., **127**, 1362 (1925).

[4] HARTLEY, Phil. Trans., **185**, 168 (1894).

[5] GEUTER, Z. wiss. Phot., **5**, 1 (1907).

[6] DOWNEY, J. Chem. Soc., **125**, 347 (1924).

[7] BUSSE, Ann. d. Physik. **82**, 873 and **83**, 80 (1927).

[8] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.

[9] A statement by PETRIKALN (loc. cit.), viz. that BERTHELOT (Ann. chim. phys., (5) **15**, 208 (1878)) found a value of 74.8 Cal. for the heat of formation of P_2O_3, rests upon a misconception.

[10] THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen.

acid and found (P_2, O_3, Aq.) = 250.06. Since the heat of the reaction (P_2O_3, Aq.) is probably less than that of (P_2O_5, Aq.), for which THOMSEN finds 35.6 Cal., the heat of formation of P_2O_3 should be somewhere between 215 and 250 Cal., or between 72 and 83 Cal. per atom of oxygen, whereas 370/5 = 74. It may be stated with confidence, therefore, that the heat of reaction is approximately proportional to the number of oxygen atoms taken up and amounts, on the average, to about 74 Cal. per atom of oxygen both in the formation of the trioxide and in its subsequent oxidation to pentoxide.[1]

It must be taken into consideration, however, that the molecular weights of phosphorus, the trioxide, and the pentoxide, correspond to the formulae P_4, P_4O_6 and P_4O_{10}, respectively. Presumably, therefore, the formation of these substances from phosphorus and oxygen proceeds in steps, each step consisting in the addition of an oxygen molecule and being accompanied by an energy evolution of about 150 Cal. Since this corresponds to a wave-length of 1900 Å the energy liberated in every such step is in itself sufficient to account for the observed radiation.

Light-sensitivity of the reaction.

A detailed discussion of the mechanism of this reaction, similar to the one given for the other auto-oxidation reactions dealt with in this paper, will not be attempted, since it would require *inter alia* a knowledge of the absorption spectra of all the substances present in the reacting system, not only of the reactants and of the final oxidation products but also of the other oxides which must be assumed to be formed as intermediate products in the reaction, but which are apparently too reactive to be isolated.

There is no doubt, however, that excited molecules play a part in the mechanism of this reaction, since it may be shown that *the reaction is sensitive to the light which it emits.*

As has been mentioned, the chemiluminescence spectrum extends to 2390 Å. The ultraviolet absorption of phosphorus vapour has been determined at higher temperatures by DOBBIE and FOX[2], who found that the spectrum is continuous and

[1] The heat of the reaction: $PCl_3 + 1/2\ O_2 = POCl_3$ is about 70 Cal.

[2] DOBBIE and FOX, Proc. Roy. Soc., A **98**, 152 (1921).

extends, at 420° C., to 3300 or 3400 Å, depending on the vapour density; at 1310° C. the corresponding values were 3730 and 3950 Å, respectively. Extrapolation to room temperature gives about 3100 Å. The writer has examined solutions in some organic solvents and found that rays of wavelengths below 3000 Å are strongly absorbed, and that the excited molecules thus produced are chemically active.

A solution of phosphorus in heptane was prepared and kept in an atmosphere of pure nitrogen. A sample was transferred to a quartz cell 1 cm. thick, and its light absorption was examined by means of a monochromator and a fluorescent solution. All the mercury lines below 300 mμ were found to be completely absorbed, but a line at 300 mμ was partly, and the one at 313 mμ completely, transmitted. For the pure heptane the transmission was apparently complete over the whole mercury spectrum.

The rate of oxidation of this solution was determined by shaking it with oxygen in a quartz tube as previously described, and the light sensitivity of the reaction was tested by illuminating for one minute with the mercury arc (Table 7). During a second illumination period a glass plate was interposed between the lamp and the shaking-tube. The lamp was burning at 400 watts and its distance from the tube was 35 cm. The temperature was 19.0°.

Table 7.

				Light				Light		
Time, minutes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rate, cc./min.	0.21	0.20	0.19	1.46	0.34	0.26	0.17	0.27	0.22	0.16

The experiment shows that the reaction is definitely light-sensitive, and that practically all the active light is in the region absorbed by glass, which is in agreement with the absorption data.

In a similar experiment with a solution of phosphorus in carbon tetrachloride, illumination caused a permanent increase in the dark rate, just as in an experiment on benzaldehyde given in Fig. 6 of the preceding paper. (Table 8.) The system was illuminated during the 7th minute. The temperature was 19.9°.

Table 8.

Time, minutes	1	2	3—6	7	8	9	10	11	12	13
Rate, cc./min.	0.1	0.01	0.02	4.04	0.55	0.38	0.33	0.35	0.36	0.37

The light sensitivity observed in this experiment corresponds to a quantum efficiency of about 30 molecules per hν, calculated as in the preceding paper. The addition of 0.1 millimole of α-naphthol to 10 cc. of the solution made the dark rate immeasurably small and reduced the light rate to 0.24 cc./min. The carbon tetrachloride in itself absorbed ultraviolet light (in a 1 cm. layer the line at 265 mμ was only partly transmitted and the line at 254 mμ completely absorbed), but it gave no measurable reaction with oxygen under the conditions of these experiments.[1]

The mechanism of the reaction.

These results render the conclusion inevitable that part of the radiation emitted in the luminous oxidation of phosphorus must be absorbed by phosphorus molecules and make them chemically active. In other words, a chain mechanism must be set up in this reaction, but it does not seem possible to say anything *a priori* regarding the efficiency and the exact nature of this mechanism. However, the energy liberated in reactions involving excited phosphorus molecules is amply sufficient for the excitation of oxygen molecules as well as of phosphorus molecules. Oxygen begins to show strong light absorption at about 1900 Å[2], corresponding to an excitation energy of 150 Cal. As far as the energy is concerned, it is therefore possible to account for the formation of ozone on this basis, and the writer is inclined to take the formation of

[1] Experiments on the effect of light on the reaction between phosphorus vapour and oxygen have been performed by KAPPERS (Dissertation, Groningen, 1872) who examined the rate at which a thallium hydroxide paper is darkened when suspended from the stopper of a flask containing phosphorus and water in contact with air. The reaction was found to be greatly accelerated if the flask was placed in direct sunlight, from which he concluded that the ozonization of oxygen by phosphorus is accelerated by sunlight. It is somewhat doubtful, however, whether this conclusion can be drawn from the experiment, since apparently also the thallium hydroxide paper was subjected to illumination.

[2] KREUSLER, Ann. d. Physik, **6**, 419 (1901).

ozone as an indication that excited molecules of both oxygen and phosphorus take part in the reaction mechanism.[1]

Some of the properties of this reaction point directly to the existence of a chain mechanism, the efficiency of which depends on the relative concentrations of the reactants. That this must be the case with a mechanism of the kind suggested is at once apparent, since the chain would depend for its propagation on collisions between excited molecules of one of the reactants with molecules of the other reactant, and since, on the other hand, collisions between excited and normal molecules of the same kind must sooner or later lead to deactivation or, possibly, to other photochemical reactions (formation of ozone and red phosphorus, respectively). In addition, the relative concentrations of the reactants may, under certain conditions, determine the efficiency of the excitation process, and there is some evidence to indicate that this factor is important in phosphorus oxidation; but a fruitful discussion of this point does not seem possible for the present.

It seems highly significant that JORISSEN and, in particular, Lord RAYLEIGH, in trying to account for the existence of a boundary pressure and for the phenomenon of intermittent luminescence, have advanced theories of the reaction mechanism that have essential features in common with the one advocated in this paper.

Many authors have thought it possible to explain the fact that phosphorus does not oxidize, or, at least, oxidizes extremely slowly in moist oxygen of sufficient pressure, by assuming that its surface becomes covered with a film of oxide, which prevents its evaporation.[2] Similarly RUSSEL[3] tried to explain

[1] In a discussion of the formation of ozone in this reaction, OSTWALD (Z. phys. Chem., **34**, 248 (1900)) reached the conclusion that it can only take place by way of a »coupled reaction», for which he suggests the formation of a higher oxide of phosphorus which would subsequently decompose with the formation of ozone and a lower oxide. Recent studies of chemiluminescence have, however, demonstrated the possibility of a different type of coupled reaction, which may be schematically represented by the equations:

$$A + B + C = AB + C'; \quad C' + D = CD,$$

where C′ stands for an excited molecule, capable of undergoing »photochemical» reactions.

[2] THÉNARD, MARCHAND, and others. See, in particular, WEISER and GARRISON, J. Phys. Chem., **25**, 61, 349, 473 (1921).

[3] RUSSSEL, J. Chem. Soc., **83**, 1263 (1903).

the phenomenon »as being due to a protective film formed in some, probably physical, manner by the water on the phosphorus». Although there is no doubt that the phenomena observed in the oxidation of phosphorus are sometimes complicated by a surface contamination of this kind, it is not possible to explain the boundary pressure on this basis, however, since BRUGNATELLI[1], CENTNERSZWER[2] and SCHMIDT[3] have shown that phosphorus actually does evaporate under these conditions, and since a maximum glow pressure is obtained also with solutions of phosphorus in a non-volatile oil. CENTNERSZWER[4] examined solutions of different concentrations and found that the glow pressure is lower, the lower the partial pressure of phosphorus above the solution, and Miss GILCHRIST[5] found that shaking the solution does not restore the glow.

JORISSEN[6], realizing that the determining factor is the ratio between the concentrations of phosphorus and oxygen in the vapour phase, regards the boundary pressure as a special case of the »lower explosion limit», and he points out that similar ideas have been held by GRAHAM[7] who expressed the opinion that the action of certain gases in inhibiting the oxidation of phosphorus is similar to that by which they also render mixtures of oxygen and hydrogen non-explosive. He also cites the conclusion of JOUBERT[8] that the combination of phosphorus vapour and oxygen can only take place inside a certain concentration region. This author made a study of the luminous flashes which are sometimes obtained when oxygen is allowed to leak into an exhausted vessel containing phosphorus, and he pointed out that this phenomenon can only be explained by assuming that combination does not start until the oxygen concentration reaches a certain value, or, in other words, that there must be a lower as well as an upper boundary pressure.

---

[1] BRUGNATELLI, Ann. de chimie, **24,** 58 (1797).

[2] CENTNERSZWER, Z. phys. Chem., **85,** 99 (1913).

[3] SCHMIDT, Physik. Zeit., **14,** 120 (1913).

[4] CENTNERSZWER, Kosmos, **35,** 526 (1910); Chem. Zentr., **1910,** p. 1022.

[5] GILCHRIST, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **43,** 197 (1923).

[6] JORISSEN, Chem. Weekblad, **15,** 705 (1918); Rec. trav. chim., **39,** 715 (1920), **40,** 539 (1921), **43,** 80 (1924).

[7] GRAHAM, Poggendorff's Ann., **17,** 375 (1829).

[8] JOUBERT, Thèses, Paris, 1874; Ann. scient. de l'École Norm. Sup., (2) **3,** 209 (1874).

Lord RAYLEIGH[1] repeated and considerably extended the work of JOUBERT. He found that the phenomenon, as ordinarily observed, requires the presence of water vapour (at least about 0.8 mm. of mercury) but that the water vapour can be replaced by certain other gases, like ammonia and camphor vapour; and he was able to show, by a simple and elegant method, that these vapours act as inhibitors to the reaction and raise the lower boundary pressure of oxygen, the highest value observed being of the order of 5 mm.[2]

The theory at which he arrives will appear from the following quotations:

»Consider a luminous wave travelling through a vessel containing phosphorus, air, and some inhibiting substance. When once this wave has been started, it is propagated through the vessel. This implies that combustion in any layer is started by contact with a previous layer which is already in the act of combustion. Now why does contact with the layer already in combustion produce this effect? In the case of a mixture of oxygen and hydrogen the reply would be that the high temperature developed by combustion heats the neighbouring layer and starts that into combustion also. In the present case such an explanation is scarcely tenable, for the rise of temperature to be expected is too small.» In the case of an experiment in nitrogen at atmospheric pressure[3], he finds that the heat developed is insufficient to raise the temperature in the reaction zone by more than 3.6° C., and for certain other cases he estimates a temperature rise of only 0.14°. Since the propagation cannot, therefore, be determined by the temperature rise, he thinks that it must be attributed to the provision of nuclei, and that the process is to some extent analogous to the crystallization of a super-saturated solution. The inhibitors are supposed to act »by taking prior possession of the nuclei, and thus making them unavailable for propagation». »The original spontaneous ignition is regarded as due to something

[1] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc., **A 99,** 372 (1921).

[2] CHARITON and WALTA (Z. f. Physik, **39,** 547 (1926)) have recently attempted a direct determination of this pressure in the absence of inhibitors. Compare, however, BODENSTEIN (Ibid. **41,** 548 (1927)).

[3] Under these conditions luminous pulses were obtained that were from 1 to 2 mm. thick and travelled through the tube at a rate of about 2 cm. per second.

which, from a molecular point of view, is a rare accident, concerning a few molecules only. Unless it can spread and multiply, it effects practically nothing; being in this respect like a single microbe in the putrefaction of wounds. The presence of a small quantity of a vapour like oil of turpentine, by attaching itself to the products, prevents the latter from inducing the combination of the neighbouring phosphorus molecules.»

In other words, he assumes a catalytic action of the products of combustion. On the theory advocated in this paper, this catalytic action consists in the excitation of molecules of the reactants by an energy transfer from the molecules of the reaction products. Whereas in an explosion wave the reaction in one layer of the combustible mixture is assumed to accelerate the combustion in the next layer by raising the temperature and thus accelerating the thermal reaction, it is here assumed to cause a photochemical reaction.

A detailed explanation of the phenomena observed by Lord RAYLEIGH will not be attempted for the present, but they seem to indicate that the primary reaction between phosphorus and oxygen is only capable of causing the excitation of phosphorus molecules, whereas a reaction involving an excited phosphorus molecule can also cause the excitation of oxygen molecules. This is not an improbable assumption, since the heat developed would be considerably higher in the latter case, and since phosphorus absorbs farther towards the visible than oxygen.

In a second paper[1], Lord RAYLEIGH studies the upper oxidation limit of phosphorus, using a method suggested by an experiment first performed by L. and E. BLOCH.[2] These authors had found that the luminosity can be blown off the surface of the phosphorus by a sufficiently rapid air current, only making its appearance some way downstream. Lord RAYLEIGH, in repeating this experiment, found that the velocity of the air current which is necessary to accomplish this removal is a function of the oxygen content of the blast and of the temperature. The following table is taken from his paper.

[1] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc., **A 104,** 322 (1923).
[2] L. and E. BLOCH., Compt. rend., **147,** 842 (1908).

Oxygen per cent	100	73	60	47	20	13	10	1
Linear velocity cm. per sec. at 15° C.	1.7	9.6	14	44	>990	>990	>990	>990
» » 10° C.	E	E	0.88	1.68	99	>990	>990	>990
» » 4° C.	E	E	E	1.0	2.4	22	180	>990

»At low temperatures and high oxygen concentrations the glow was extinguished altogether by the gentlest blast, and would not come back even when the blast was stopped. Thus no measurements could be made. This result is entered E (Extinction) in the table.»

In these experiments »the velocity of the blast may be taken as measuring the rate at which the glow could propagate itself in a still atmosphere. If the temperature is low, or the blast rich in oxygen, this velocity becomes very small and may be reduced as low as 1 cm. per second. If the process is carried still further, propagation becomes uncertain, and the luminosity is in a constant flicker, even in the absence of a blast, while finally it is unable to maintain itself and the light goes out; remaining of fair intrinsic brightness till the end.»

From these results Lord RAYLEIGH concludes that the known extinction by an atmosphere of moist oxygen is the limiting case of slow propagation and is due to the failure of the process which causes propagation. This is also the explanation which follows from the chain reaction theory.[1]

Using RAYLEIGH's method of investigation, EMELÉUS[2] has since made a study of the rate of propagation in the presence of substances that are known to have a marked lowering effect on the boundary pressure. Ethylene, benzene, chloroform and aniline were tried, and they were all found to lower the rate of propagation.

Let us now consider what the activity of these substances may be due to. As has already been mentioned, SCHÖNBEIN reached the conclusion that the property which the different inhibitors possess in common is their power of destroying ozone.

[1] For some of the other results reached by Lord RAYLEIGH in this investigation that strongly support the theory that the combustion products act catalytically, in particular as regards what he terms the »infective» character of the glow, reference should be made to the original paper.

[2] EMELÉUS, J. Chem. Soc., **1926**, 1336.

Since ozone is formed in the reaction and since it is known to promote the glow, it would actually seem possible to account for the action of the inhibitors on this basis. Experiments by Miss GILCHRIST[1] and EMELÉUS[2] have shown, however, that although the good inhibitors are remarkably often also good ozone destroyers there are notable exceptions; and SCHARFF[3] found that the same substances are active in the oxidation of P_4O_6 in which it is claimed that no ozone is produced.

SCHÖNBEIN's observation suggests, however, that the activity of an inhibitor is due to its oxidizability, and this fact can be understood on the chain reaction theory if it may be assumed that the reaction between excited oxygen molecules and inhibitor molecules, or between excited inhibitor molecules and oxygen molecules, is unable to propagate the reaction chain or, at least, does so less efficiently than the corresponding reactions between phosphorus and oxygen. Although it cannot be stated at present why this should be so, it seems entirely possible. It may be due to a lower heat of reaction but more probably it must be ascribed to the spectral and other properties of the reaction products. In any case, if the mechanism of propagation is the one suggested, such reactions must be expected to take place.

As regards the inhibitory action of oxygen, RAYLEIGH points out that it does not become conspicuous until the gas is present in enormous excess of what is needed to burn the phosphorus vapour which is mixed with it. Nevertheless, his experiments show (compare the table) that oxygen has a very marked specific inhibitory effect as compared with nitrogen, which gas seems to act only as a diluent. In accordance with his theory of propagation, RAYLEIGH assumes that oxygen inhibits the reaction by condensing on the particles of phosphoric oxide. The writer believes that it must be connected with the ozone formation.

It is a remarkable fact that the inhibitory action of oxygen varies with its moisture content, and that this is also true of the amount of ozone formed.

This point has been investigated by RUSSEL.[4] In agreement

[1] GILCHRIST, loc. cit.
[2] EMELÉUS, loc. cit.
[3] SCHARFF, Dissertation, Marburg, 1907; Z. phys. Chem., **62**, 179 (1908).
[4] RUSSEL, loc. cit.

with an earlier observation by BAKER[1], he found that a small quantity of water vapour is necessary for the oxidation of phosphorus, but increasing the water vapour pressure increased the rate of oxidation only up to a certain point. »The reaction proceeds most rapidly when that quantity is present which is left after drying with sulphuric acid. When much water vapour is present, the action is considerably retarded.»

In RAYLEIGH's above-mentioned experiments the gases were saturated with water vapour, but he also tried the effect of drying with sulfuric acid. In agreement with RUSSEL's observation that under these conditions no maximum oxidation pressure is obtained, he found that at 15° the phosphorus glowed in pure oxygen, and with the blast of oxygen available he could only clear a small fraction of the phosphorus surface of the glow. »As the result of several experiments, it was found that the luminosity persisted down to a temperature of about — 20° C. At temperatures a little higher than this it was blown off by a very gentle blast of oxygen and crept back slowly when the blast was stopped.» This is about 48° below the temperature at which phosphorus begins to glow in oxygen which is saturated with water vapour.[2]

As regards ozone formation, the following passage may be quoted from RUSSEL's paper:

»SCHÖNBEIN[3] and SCHMIDT[4] showed that unless water is present neither hydrogen peroxide nor ozone is produced My experiments fully confirm this result. Phosphorus was distilled into an exhausted tube connected at either end with sulphuric acid drying bulbs; the apparatus was left to dry; oxygen was passed through and then treated with potassium iodide and starch solution The experiment was repeated under pressures varying from 100 mm. to 760 mm., both with oxygen and air, but although oxidation was rapid and the phosphorus glowed brightly, ozone could not be detected.»

»When moist oxygen was passed over the phosphorus, both ozone and hydrogen peroxide were formed in notable quantities.»

---

[1] BAKER, J. Chem. Soc., **47**, 349 (1885).

[2] Compare SCHARFF, loc cit

[3] SCHÖNBEIN, Poggendorff's Ann., **65**, 69 (1845); also ibid., 169.

[4] SCHMIDT, J. pr. Chem., **98**, 414 (1866).

Thus, passing from oxygen dried over sulfuric acid to oxygen saturated with water vapour, two things are observed: formation of ozone and hydrogen peroxide sets in, and there is a marked decrease in the rate of oxidation. There is little doubt that there must be a relation between these two facts and that the inhibitory power of moist oxygen is in some way connected with these induced reactions. The explanation suggested by the chain reaction theory is the same as in the case of the induced oxidations discussed previously. In this case it is particularly easy to see why the induced reactions should not be able to propagate the reaction chain, since they are both endothermic. The writer is, however, unable to suggest a definite mechanism by which they might take place.[1]

If this explanation is correct, the ratio between the quantity of ozone produced and the quantity of phosphorus oxidized should increase with increasing oxygen pressure and approach a definite molecular ratio as the conditions of extinction are approached. The writer is contemplating determinations to test this.

Obviously the reaction cannot be extinguished altogether at higher oxygen pressures, even though it is very slow, since the primary reactions that, under more favourable conditions, lead to the development of reaction chains, cannot be materially influenced by the increase in pressure. Contrary to a statement by MÜLLER[2], Lord RAYLEIGH[3] found that the reaction proceeds at a slow but measurable rate.

The oxidation of phosphorus is the only auto-oxidation reaction which is definitely known to be accompanied by ozone formation. Not even in the auto-oxidation of P_4O_6, which reaction displays most of the phenomena connected with the slow combustion of phosphorus, does there seem to be any formation of ozone. It is true that, contrary to the statements of THORPE and TUTTON[4], SCHENCK, MIHR and BANTHIEN[5], and

---

[1] LEEDS (Chem. News, **43**, 97 (1881)) found that one molecule of H_2O_2 is formed for every molecule of O_3, but in view of the difficulty of these determinations this statement seems to need confirmation.

[2] MÜLLER, Ber., **3**, 84 (1870).

[3] Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc., **A 106**, 1 (1924).

[4] THORPE and TUTTON, J. Chem. Soc., **57**, 545 (1890).

[5] SCHENCK, MIHR, and BANTHIEN, Ber., **39**, 1506 (1906).

SCHARFF[1], both WEISER and GARRISON[2] and DOWNEY[3] claim to have obtained evidence of the formation of ozone in this reaction, but the test employed by them (darkening of a starch-iodide paper) is not a specific ozone reaction, particularly not in the presence of the acidic fumes formed in the oxidation of P_4O_6. Their results may very well have been due to a peroxide of the kind which is formed as an intermediate product in all auto-oxidation reactions.

The slow combustion of phosphorus trioxide also shows a maximum glow pressure (SCHARFF), but whether oxygen has any specific action is not known. According to the determinations of SCHENCK, MIHR, and BANTHIEN, which were made at 40° C., at which temperature P_4O_6 is liquid, the oxidation proceeds even after the glow has been extinguished, but the significance of this fact is uncertain since there may have been a reaction in the liquid phase. This reaction may be expected to proceed even at pressures that stop the gaseous oxidation since the relative concentrations of the reactants are quite different in the two phases[4,5].

The fact that it is possible to start the reaction between

---

[1] SCHARFF, loc. cit.

[2] WEISER and GARRISON, loc. cit.

[3] DOWNEY, J. Chem. Soc. **125**, 347 (1924).

[4] It has been pointed out by MOUREU and DUFRAISSE (Compt. rend., **174**, 258 (1922)) that in the oxidation at room temperature of, for instance, benzaldehyde, there is probably no reaction in the gas phase.

[5] FONTAINE (Liebigs Ann., **156**, 260 (1870)) and NEF (Ibid., **298**, 357 (1897)) state that the slow combustion of bromo-acetylene is accompanied by ozone formation. FONTAINE identified the gas by its smell and its action on a starch-iodide paper, but NEF does not state what reagent he used; it is by no means certain, therefore, that ozone is actually produced. It is to be noted, however, that also this reaction shows a maximum oxidation pressure, as appears from NEF's statement, subsequently confirmed by SCHENCK, MIHR, and BANTHIEN (loc. cit), that if the gas is diluted with much air it does not oxidize. On the whole, this reaction strongly resembles the oxidation of phosphorus, being light sensitive (FONTAINE) and chemiluminescent, and showing intermittent luminescence (SCHENCK, MIHR, and BANTHIEN). The following statement by the last-named authors, which refers to solutions of bromo-acetylene in toluene, is also of interest: »Bei der langsamen Oxydation dieser Lösungen sieht man eine weitere Erscheinung auftreten, welche in der Bildung von rotem Phosphor bei der Autoxydation des weissen Phosphors ihr Analogon besitzt. Die Autoxydation ist nämlich von einer Polymerisationsreaction begleitet; das Bromacetylen condensirt sich zu Tribrombenzol.» No ionization could be detected however.

phosphorus and moist oxygen at pressures somewhat above the normal boundary pressure, by adding a trace of ozone to the gas[1], is probably due to the formation of excited molecules in the reaction between ozone and phosphorus vapour. The case may be regarded as analogous to the accelerating action of persulfates and hydrogen peroxide on the auto-oxidation of sulfite solutions, which was discussed in the preceding paper.

As regards the production of ions in the slow oxidation of phosphorus, it has long been known that this is a more or less secondary phenomenon, only 1 ion being formed to about 8 million oxygen molecules reacting.[2] BUSSE[3] has recently succeeded in showing that it is extremely probable that they are ions of pyro-phosphoric acid and that they are produced as the result of the oxidation of a product formed in a reaction between phosphorus trioxide and water vapour, probably a hydride of phosphorus. These ions cannot, therefore, be assumed to play any important part in the mechanism of the reaction.[4] Nevertheless, their formation is of interest since it can hardly be accounted for except as the result of a process of excitation. Some of the negative ions observed by BUSSE had no less than eight charges. The same ions are produced in the oxidation of phosphorus trioxide.

Summarizing the results of this discussion of phosphorus oxidation, it may be said that the chain reaction theory, without at present being able to give a detailed picture of the reaction mechanism, enables us to see a connection between the many unusual features of this reaction, such as chemiluminescence, negative catalysis, extinction of the glow by moist oxygen, formation of ozone and hydrogen peroxide, and ionisation; and to trace all these features to the high energy of reaction. In one respect this reaction offers unique possibilities for an experimental study of a chain reaction, since the propagation of the reaction through a mixture of phosphorus vapour and oxygen can be observed visually, owing to the accompanying lumine-

[1] CHAPPUIS, Bull Soc. chim., **35**, 419 (1881); CENTNERSZWER, Z. phys. Chem., **26**, 43 (1898).

[2] HARMS, Phys. Ztschr., **5**, 93 (1904).

[3] BUSSE, loc. cit. See also: RINDE, Arkiv f. Kemi, **7**, No. 7 (1918) and CRUICKSHANK MILLER, Proc. Roy Soc. Edinburgh, **46**, 76 (1926).

[4] COMPARE DHAR, Z. anorg. Chem., **141**, 1 (1924); DEY and DHAR, Ibid., **144**, 307 (1925).

scence. By a continuation of Lord RAYLEIGH's work on the factors that influence the rate of propagation it should be possible to obtain a closer insight into the mechanism of the process.

Discussion of previous results.

In the preceding papers of this series it has been shown that, in the three auto-oxidation reactions studied, there is a close parallelism between thermal and photochemical reaction, both as regards the action of different inhibitors and in certain other respects. This result is easily explained on the present theory, since the mechanism of chain propagation is assumed to be the same, independently of whether the primary reaction is thermal or photochemical. The existing differences are connected with the fact that the reaction takes place in two stages. To some extent they are due to the manner in which, for experimental reasons, light and dark reaction have been defined: the »dark rate» as the more or less steady rate, which is reached some time after the reaction has started, and the »light rate» as the increase observed during a short illumination period. When the primary peroxide is relatively stable, as in the oxidation of aldehydes, the main reaction occurring during the illumination period will be: $A + O_2 = AO_2$. Only a fraction of the peroxide formed due to the action of the light will have time to react thermally during this period and thus to cause the starting of new reaction chains. The »dark rate», on the other hand, is very largely dependent on the reaction chains started in this manner. It is easily understood, therefore, that in the oxidation of aldehydes the dark rate is more strongly influenced by inhibitors than the light rate, since the inhibitors, in breaking the reaction chains that lead to the formation of peracid, also lower the number of secondary chains started by the subsequent reaction between peracid and aldehyde.

In the oxidation of sulfite solutions the conditions are quite different. The primary peroxide is apparently so reactive that the first stage of the auto-oxidation reaction is practically immediately followed by the second stage. In accordance with this the agreement between light and dark reaction is practically complete, as shown by the experiments on the inhibitory effect of alcohols.

Summary.

From the fact that the auto-oxidation reactions show chemiluminescence, and from considerations based on the present theory of this phenomenon, it is concluded that the factor which is responsible for their many unusual features is their high energy of reaction. The energy present in a newly-formed molecule of the oxidation product is often sufficient, when transferred to a molecule of the auto-oxidizable substance, to cause the latter to be excited to one of the energy levels responsible for the ultraviolet absorption spectrum of the substance in question, and since photochemical experiments have shown that these excited molecules are chemically active, it is concluded that the thermal reaction is sometimes followed by a »photochemical» reaction. This photochemical reaction has previously been shown to be a chain reaction, the absorption of a light quantum causing a very great number of molecules to react, which fact is explicable on the same basis.

A good example of a chain reaction of this type is furnished by the oxidation of phosphorus, which is accompanied by the emission of a chemiluminescence spectrum extending as far as to 2390 Å, whereas the writer has been able to show by means of experiments in heptane or carbon tetrachloride solution, that this reaction is sensitive to all rays of wave-lengths below 3000 Å.

On this basis it is possible to explain not only that these reactions show chemiluminescence and negative catalysis, and that there is a general agreement between the properties of thermal and photochemical reaction, but also that they are sometimes accompanied by »photochemical» side-reactions that are otherwise produced only as the result of activation by light-absorption, such as the formation of disacryl in the oxidation of acrolein and the formation of ozone in the slow combustion of phosphorus. The theory also leads to a new explanation of the maximum oxidation pressure of phosphorus which connects it with the ozone formation.

It has been found that the auto-oxidation reactions studied by the writer show the phenomenon of photo-sensitization in such a degree that this should probably be regarded as a new characteristic property of these reactions. It is shown that the

explanation must probably be sought in a transfer of the energy liberated in the photochemical oxidation of the sensitizer, causing the excitation of molecules of the reactants.

From a discussion of the features exhibited by the decomposition of ozone it is concluded that this reaction is probably also a chain reaction of this type.

Tryckt den 20 oktober 1927.

Uppsala 1927. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

623016

Physical & Applied Sci. Serials

Svenska Vetenskaps Akademien, Stockholm.
Nobel-Institut
Meddelanden.
S

UNIVERSITY OF TORONTO
LIBRARY

Physical & Applied ~~Sci~~ Serials

DO NOT
REMOVE
THE
CARD
FROM
THIS
POCKET